



Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique

Pascal André

► To cite this version:

Pascal André. Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique. Energie électrique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 1995. Français. NNT : . tel-00011304

HAL Id: tel-00011304

<https://theses.hal.science/tel-00011304>

Submitted on 5 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : 771

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°: 85

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Physique des plasmas)

par

Pascal ANDRE

**ETUDE DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES PLASMAS THERMIQUES
A L'EQUILIBRE ET HORS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

Soutenue publiquement le 19 Décembre 1995, devant la commission d'examen :

VACQUIE S.	Président
AUBRETON J.	Rapporteurs
FLEURIER C.	
ABBAOUI M.	Examineurs
DUDECK M.	
FALVARD A.	
LEFORT A.	

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Université Blaise Pascal au Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT), URA 828 du CNRS.

*Je tiens tout d'abord à remercier le dynamique Professeur **A. LEFORT** de m'avoir accueilli dans son laboratoire et dirigé ce travail. Je tiens également à le remercier de sa motivation et de son optimisme à toute épreuve !*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **J. AUBRETON**, Chargé de Recherche au Laboratoire Céramiques Nouvelles et Traitements de Surface de Limoges, pour son appui scientifique constant, ses remarques on ne peut plus constructives (phases solides et liquides !).*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **C. FLEURIER**, Directeur de Recherche au GREMI d'Orléans, de bien avoir voulu juger ce travail. Je le remercie également pour ses remarques et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*Je suis également très sensible à l'honneur que me fait le Professeur **M. DUDECK**, du Laboratoire d'Aérodynamique de Meudon, de bien avoir voulu participer à ce jury.*

*J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur **S. VACQUIE**, Directeur de Recherche au Laboratoire de Décharges dans les Gaz à Toulouse, pour sa présence à ce jury et de bien avoir voulu le présider.*

*Je tiens également à remercier A. **FALVARD**, Directeur de Recherche au Laboratoire de physique corpusculaire de Clermont-Ferrand, de bien avoir voulu participer à ce jury.*

*Que Monsieur M. **ABBAOUI**, Maître de Conférence au Laboratoire, trouve ici le témoignage de mes remerciements pour son soutien et sa disponibilité envers moi-même et mes camarades étudiants.*

Durant les trois années passées, le domaine d'investigation du laboratoire s'est étendu aux fusibles et à la détection des rejets polluants, sa capacité d'analyse expérimentale s'est accrue par l'achat de nouveaux spectroscopes et d'OMA ainsi que par l'acquisition d'une torche à plasma induit et, ce qui est certainement le plus important, de motivés Maîtres de Conférence sont venus rejoindre l'équipe. Je tiens donc à remercier toute l'équipe du laboratoire, permanents et étudiants, de m'avoir permis de participer, du moins je l'espère, à cette évolution.

<u>INTRODUCTION</u>	1
----------------------------------	---

CHAPITRE I

(Calcul des concentrations à l'équilibre thermodynamique)

INTRODUCTION	3
I.1. ENTHALPIE LIBRE D'UN GAZ IONISE	3
I.2. FONCTION DE PARTITION DES ESPECES MONOATOMIQUES	5
I.2.1. Désignation des états quantiques électroniques	5
I.2.2. Fonction de partition, terme correctif hydrogéoïde	8
I.3. FONCTION DE PARTITION DES ESPECES DIATOMIQUES	11
I.3.1. Désignation des états quantiques électroniques	11
I.3.2. Energie de vibration, de rotation et électronique	12
I.3.3. Fonction de partition ; limitation des nombres quantiques de vibration et de rotation	16
I.4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES SPECIFIQUES	19
I.5. CALCUL NUMERIQUE DES CONCENTRATIONS A L'E.T.L.	19
I.5.1. Espèces monoatomiques	19
I.5.2. Espèces diatomiques	20
I.5.3. Espèces polyatomiques	20
I.5.4. Calcul des concentrations, méthode numérique	21
I.5.5. Calcul des propriétés thermodynamiques totales	24
I.6. RESULTATS, PROPRIETES THERMODYNAMIQUES TOTALES	26
I.6.1. Application à des plasmas de vapeurs d'isolant pur	26
I.6.2. Application à un plasma de vapeurs d'isolant et d'air	35
I.6.3. Influence de la pression	42

CHAPITRE II

(Calcul des concentrations dans un plasma hors d'équilibre thermique)

INTRODUCTION	45
II.1. MODELE THERMODYNAMIQUE, ENTHALPIE LIBRE DANS LES PLASMAS MULTITEMPERATURES	46
II.2. CORRECTION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES TOTALES ; APPROXIMATION DE DEBYE-HÜCKEL.....	49
II.3. ESPECES MONOATOMIQUES.....	52
II.3.1. Fonction de partition	52
II.3.2. Propriétés thermodynamiques spécifiques	53
II.4. ESPECES DIATOMIQUES	54
II.4.1. Fonction de partition	54
II.4.1.1. Calcul de la fonction de partition interne avec un rotateur sphérique vibrant modifié	55
II.4.1.2. Calcul de la fonction de partition interne avec un rotateur rigide	56
II.4.2. Propriétés thermodynamiques spécifiques	61
II.5. METHODE NUMERIQUE BASEE SUR CELLE DE WHITE ET AL	62
II.6. INFLUENCE DES HYPOTHESES DE TEMPERATURES INTERNES	66
II.7. APPLICATION A UN PLASMA DE MELANGE ARGON-DIOXYDE DE CARBONE	78
II.7.1 Application à un modèle à deux températures.....	78
II.7.2. Application à un modèle à trois températures	83

CHAPITRE III

(Calcul de l'évolution temporelle des concentrations dans un plasma hors d'équilibre thermique)

III.1. LOI D'ACTION DE MASSE.....	87
III.2. METHODE PSEUDO-CINETIQUE	90
III.3 APPLICATION A UN PLASMA D'AZOTE	91
III.4. CALCUL DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS	100

CHAPITRE IV

(Application des calculs de concentrations à l'analyse et aux traitements des rejets gazeux polluants)

IV.1. APPLICATION DU CALCUL DE COMPOSITION A L'ANALYSE DE LA COMBUSTION DU CHARBON.....	107
IV.2. APPLICATION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES PAR PLASMA.....	113
IV.3. APPLICATION A LA VALORISATION DES EFFLUENTS GAZEUX	116

<u>CONCLUSION</u>	119
--------------------------------	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	121
-----------------------------------	-----

LISTE DES SYMBOLES ET DES CONSTANTES

e	: charge élémentaire $1,602\ 177\ 33\ 10^{-19}\text{ C}$
ε_0	: permittivité du vide $8,854\ 187\ 817\ 10^{-12}\text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$
h	: constante de Planck $6,626\ 075\ 5\ 10^{-34}\text{ J.s}$
$\hbar = h/2\pi$: constante de Planck $1,054\ 572\ 66\ 10^{-34}\text{ J.s}$
k	: constante de Boltzmann $1,380\ 658\ 10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$
R	: constante des gaz parfaits $8,314\ 510\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
R_y	: constante de Rydberg $109\ 737,315\ 34\text{ cm}^{-1}$
c	: célérité de la lumière dans le vide $299\ 792\ 458\text{ m.s}^{-1}$
a_1, a_2, \dots, a_{10}	: constantes de lissage de C_p, h^0, s^0
a_{ij}	: matrice contenant le nombre de noyaux et de charges électrique de l'espèce i
α_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
A_i	: symbole de l'espèce chimique i
b_i	: constante de conservation du nombre de noyaux de type i dans le calcul numérique
B_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
C_p	: capacité calorifique à pression constante
dS_s^{ext}	: échange d'entropie du sous-système s de la particule i avec son environnement
dS_s^{int}	: création d'entropie interne du sous-système s de la particule i
D_e	: énergie de dissociation de l'état quantique électronique e ayant pour origine $G_{oe}(0)$
D_e	: constante spectroscopique du niveau quantique électronique e relative à la rotation
D_e'	: énergie de dissociation de l'état quantique électronique ayant pour origine le fond du puits de potentiel
D_0^0	: énergie de dissociation ayant pour origine $G_{o1}(0)$
δQ_{si}	: échange de chaleur du sous-système si avec son environnement
δL_{si}	: échange de travail du sous-système si avec son environnement
ΔE	: abaissement de l'énergie d'ionisation
ΔE_j	: abaissement de l'énergie d'ionisation de l'espèce j
ΔF_c	: correction de l'énergie libre due aux interactions coulombiennes
ΔG_c	: correction de l'enthalpie libre due aux interactions coulombiennes
ΔH_c	: correction de l'enthalpie totale due aux interactions coulombiennes
ΔP	: correction de la pression due aux interactions coulombiennes
ΔS_c	: correction de l'entropie totale due aux interactions coulombiennes

e_i^0 : enthalpie de formation à 300 K et à la pression de 10^5 Pa de l'espèce i
 E : valeurs propres ou énergie de l'état stationnaire
 E_{el} : énergie électronique d'une molécule diatomique
 E_i : énergie du niveau i
 E_{int} : énergie interne d'une molécule diatomique
 E_{rot} : énergie de rotation d'une molécule diatomique
 E_{vib} : énergie de vibration d'une molécule diatomique
 E_0 : énergie d'ionisation
 ε : précision du test de convergence

 F : énergie libre, fonction de Helmholtz
 F_{si} : énergie libre du sous système si
 $F_v(J)$: terme de rotation du niveau quantique de rotation J et du niveau quantique de vibration v

 g_e : poids statistique électronique du niveau quantique électronique e
 g_i : poids statistique du niveau i
 G : enthalpie libre, énergie libre de Gibbs, fonction de Gibbs, potentiel thermodynamique total
 $G_e(v)$: terme spectrale de vibration ayant pour origine l'énergie de vibration $G_{0e}(0)$
 $G_{0e}(v)$: terme spectrale du niveau quantique de vibration v et du niveau quantique électronique e ayant pour origine le fond du puits de potentiel

 E_a : énergie d'activation
 $E(Y)$: variable proportionnelle à $G(Y)$ dans la méthode numérique
 E_d : énergie de dissociation
 E_i : énergie d'ionisation

 h^0 : enthalpie spécifique
 h_i^0 : enthalpie spécifique de l'espèce i
 h_{ex} : enthalpie spécifique d'excitation électronique
 h_{rot} : enthalpie spécifique de rotation
 h_{tr}^0 : enthalpie spécifique de translation à la pression de 10^5 Pa
 h_{vib} : enthalpie spécifique de vibration
 H : enthalpie totale
 $H(Y)$: variable proportionnelle à $G(Y)$ permettant de réaliser le test de convergence

J	: nombre quantique de rotation
$K_l(T)$: constante d'équilibre de la réaction l
k_d^l	: coefficient de réaction direct de la réaction l
k_i^l	: coefficient de réaction inverse de la réaction l
l	: nombre quantique orbital
l_d	: longueur de Debye, distance d'écran
L	: nombre quantique de moment orbital
L_z	: opérateur moment orbital sur l'axe z
L^2	: opérateur moment orbital
λ	: variable permettant d'obtenir des valeurs $z_i = y_i + \lambda(x_i - y_i)$ toutes positives
m	: nombre quantique magnétique
m_i	: masse de la particule i
μ	: masse réduite
μ^0	: potentiel chimique spécifique
μ_i	: potentiel chimique à la pression partielle P_i de l'espèce i
μ_i^0	: potentiel chimique à la pression référence P^0 de l'espèce i
μ^{ex}	: potentiel chimique d'excitation électronique
μ_{int}	: potentiel chimique interne
μ^{rot}	: potentiel chimique de rotation
μ_{tot}	: potentiel chimique total
μ^{vib}	: potentiel chimique de vibration
n	: nombre quantique principal
n_i	: densité (mol/m ³) ou (particules/m ³) de l'espèce i à la pression partielle P_i
n_i^0	: densité molaire de l'espèce i à la pression référence P^0
n_i^1	: densité molaire de l'espèce i dans l'état 1
N	: nombre total d'espèces chimiques dans le plasma
N_i	: nombre de moles de l'espèce i
\bar{v}_i	: valeur moyenne du potentiel électrostatique produit par tous les ions, autre que l'ion i , sur l'ion i
v_{di}	: coefficient stoechiométrique dans le sens direct de l'espèce i
v_{ii}	: coefficient stoechiométrique dans le sens inverse de l'espèce i
v_{di}^l	: coefficient stoechiométrique dans le sens direct de l'espèce i de la réaction l
v_{ii}^l	: coefficient stoechiométrique dans le sens inverse de l'espèce i de la réaction l

$\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e$: constantes spectroscopiques d'un oscillateur anharmonique
 $\omega_o, \omega_o x_o, \omega_o y_o, \omega_o z_o$: constantes spectroscopiques d'un oscillateur anharmonique dont la référence en énergie est $G_{oe}(0)$

p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} : coordonnées cartésiennes de la quantité de mouvement de la particule i

p_c : poids statistique du coeur

P : pression totale

P_i : pression partielle de l'espèce i

P_i^0 : pression référence de l'espèce i

P^0 : pression référence 10^5 Pa.

π_i : multiplicateur de Lagrange

ψ : fonction d'onde, fonction d'état

ψ_r : fonction d'onde, fonction d'état relative à la coordonnée sphérique r

$\psi_{\theta,\varphi}$: fonction d'onde, fonction d'état relative aux coordonnées sphériques θ et φ

q : charge électrique.

q_i : charge électrique de la particule i .

r : distance entre les deux noyaux d'une molécule diatomique

r_e : distance d'équilibre entre les deux noyaux d'une molécule diatomique

$\rho(r)$: densité de charge à la distance r de l'ion central

s : spin, moment cinétique intrinsèque

s^0 : entropie spécifique à la pression 10^5 Pa.

s_{ex} : entropie spécifique d'excitation électronique

s_i^0 : entropie spécifique de l'espèce i à la pression 10^5 Pa.

s_{rot} : entropie spécifique de rotation

s_{tr}^0 : entropie spécifique de translation à la pression de 10^5 Pa.

s_{vib} : entropie spécifique de vibration

S^2 : opérateur moment cinétique

σ : constante de symétrie des espèces diatomiques

T : température du plasma à l'équilibre thermique

T_e : terme spectral électronique du niveau électronique e

T_{ex} : température d'excitation diatomique

$T_{ex\ at}$: température d'excitation atomique

$T_{ex\ at\ i}$: température d'excitation atomique de l'atome i

$T_{ex\ diat}$: température d'excitation diatomique

T_l : température de translation des particules lourdes

T_{rot} : température de rotation

$T_{s\ i}$: température du sous-système s de l'espèce i
 T_{tr} : température de translation
 $T_{tr\ c}$: température de translation des particules chargées
 $T_{tr\ e-}$: température de translation des électrons libres
 $T_{tr\ i}$: température de translation de l'espèce i
 $T_{tr\ n}$: température de translation des particules neutres
 T_{vib} : température de vibration
 θ : rapport entre la température électronique et celle des particules lourdes

u : énergie interne du système totale
 u_{si} : énergie interne du système si

v : nombre quantique de vibration
 ϑ : potentiel d'interaction
 $\overline{\vartheta}$: potentiel d'interaction moyen
 $v_{\max}(e)$: nombre quantique maximum du niveau quantique électronique e
 V : volume

x_1, x_2, x_3, \dots : valeurs correspondant à y_1, y_2, y_3, \dots après un cycle de calcul dans la méthode numérique

X : point représentant x_1, x_2, x_3, \dots

y_1, y_2, y_3, \dots : valeurs proportionnelles aux densités n_1, n_2, n_3, \dots

Y : point représentant y_1, y_2, \dots, Z : nouveau point débutant un nouveau cycle de calcul

z_{comp} : fonction de partition complémentaire du type hydrogénoïde

z_{int} : fonction de partition interne

$z_{int\ i}$: fonction de partition interne de l'espèce chimique i

ζ_j : nombre de charge de la particule j .

z_{si} : fonction de partition du sous système si

z_{tot} : fonction de partition spécifique totale

z_{tot}^i : fonction de partition totale de l'espèce i

z_{tr} : fonction de partition de translation spécifique

$z_{tr\ i}$: fonction de partition de translation de l'espèce chimique i

Z_{tot} : fonction de partition du système totale

INTRODUCTION

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux constitués de molécules d'atomes, d'ions, le plus souvent dans des états excités, et d'électrons. L'ensemble est supposé électriquement neutre.

Leurs applications industrielles sont diverses et variées. Nous pouvons citer celles où le laboratoire s'est engagé : les disjoncteurs, les contacteurs électriques, les fusibles et l'analyse des effluents gazeux.

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. Ces calculs sont très développés dans le cas de l'équilibre thermodynamique mais de nombreux phénomènes physiques et chimiques complexes vont éloigner le plasma de cet équilibre. Il faut citer dans ce cas :

- les équilibres chimique et thermique non réalisés,
- la distribution des vitesses éloignée de la distribution maxwellienne,
- les phénomènes de transport qui nuisent à l'obtention d'un plasma homogène,
- pour les arcs électriques, le champ électrique appliqué dans une direction tend à éloigner le plasma des conditions de l'équipartition de l'énergie,
- le plasma non optiquement épais.

Lorsque la loi de Planck n'est pas vérifiée, l'équilibre thermodynamique complet (E.T.C.) n'est pas établi mais on peut le supposer localement, il s'agit alors de l'équilibre thermodynamique local (E.T.L.).

L'équilibre chimique est atteint lorsque toutes les réactions chimiques sont équilibrées.

Les plasmas hors d'équilibre thermique sont caractérisés par plusieurs températures. La notion de température est délicate, nous pouvons néanmoins définir les températures de translation relatives à l'énergie cinétique de translation et les températures internes qui sont les valeurs pour lesquelles la distribution de Boltzmann est satisfaite. Ainsi les espèces monoatomiques possèdent deux températures : la température de translation T_{tr} et la température d'excitation électronique $T_{ex\ at}$. Les espèces diatomiques possèdent quatre températures : la température de translation T_{tr} , la température de rotation T_{rot} , la température de vibration T_{vib} et la température d'excitation électronique $T_{ex\ diat}$. A l'équilibre thermique, ces températures sont identiques.

Dans le cas où les niveaux quantiques d'un atome ne sont pas tous distribués selon la même température, le plasma est en équilibre thermodynamique partiel.

L'équilibre thermodynamique local est vérifié si les équilibres chimique et thermique sont vérifiés localement.

Le calcul de la composition est nécessaire pour la détermination des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques. A l'équilibre thermodynamique, lorsque l'on veut prendre en compte un grand nombre d'espèces, deux grandes méthodes sont habituellement employées, l'une est basée sur la loi d'action de masse et l'autre sur la minimisation de l'enthalpie libre.

La résolution de la loi d'action de masse utilise la méthode de Newton-Raphson, tandis que la minimisation de l'enthalpie libre utilise les multiplicateurs de Lagrange. Cette dernière étant, au niveau numérique, plus puissante [Aub-1, Cay-1].

Le but du travail présenté ici a consisté à étudier les bases physiques et les méthodes numériques associées permettant d'obtenir les concentrations à l'équilibre thermique, hors d'équilibre thermique et hors d'équilibre chimique dans le cas d'une phase homogène (phase gazeuse). L'application de ces résultats a été effectuée en relation avec les expériences du laboratoire : plasmas d'isolants, mélange Ar-CO₂ et détection des effluents gazeux.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré au calcul numérique des concentrations et des fonctions thermodynamiques totales à l'équilibre thermodynamique par la méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Nous donnons ensuite toutes les formulations nécessaires aux calculs des fonctions de partition et des propriétés thermodynamiques spécifiques. Enfin, nous appliquons ces calculs au cas des plasmas d'isolants et nous étudions l'influence de l'air sur la composition de ces plasmas.

Dans le second chapitre, nous présentons un modèle thermodynamique permettant de prendre en compte le déséquilibre thermique. Ce modèle développe une formulation de l'enthalpie libre conduisant au calcul de la composition par la méthode numérique de White et al [Whi-1] modifiée. Nous comparons plusieurs méthodes de calculs des fonctions de partition prenant en compte ces déséquilibres. Ensuite, nous étudions l'influence des hypothèses relatives aux températures internes, sur les fonctions thermodynamiques spécifiques et sur la composition du plasma.

Enfin nous appliquons le calcul pour différents déséquilibres thermiques dans le cas du mélange d'argon et de dioxyde de carbone, une discussion des résultats présentés est effectuée.

Nous comparons, dans le troisième chapitre, les résultats obtenus, pour les plasmas hors d'équilibre thermique, par les 3 méthodes : minimisation de l'énergie libre de Gibbs, loi d'action de masse, méthode pseudo-cinétique. Puis, nous développons une méthode cinétique permettant le calcul de la composition en fonction du temps et de son déséquilibre thermique. Enfin, nous étudions les résultats pour différentes hypothèses relatives aux températures internes et pour plusieurs déséquilibres thermiques, dans le cas du plasma d'azote.

Le quatrième chapitre est consacré au traitement et à la détection d'impuretés dans les effluents gazeux par les plasmas thermiques.

En conclusion, nous exposerons les perspectives envisagées à la suite de ce travail.

CHAPITRE I

CALCUL DES CONCENTRATIONS A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

APPLICATION AUX PLASMAS DE VAPEURS D'ISOLANTS

INTRODUCTION

L'arc électrique est largement utilisé dans les appareillages de coupure [EDF-1]. Les études expérimentales réalisées au laboratoire concernent à la fois les disjoncteurs exploitant l'allongement de l'arc électrique [Mel-1] et ceux exploitant le laminage de l'arc par parois ablatives [Dug-1]. Les dispositifs expérimentaux simulants ces coupures utilisent des parois d'isolants tel que le Plexiglas, le Nylon, le polyéthylène...[Koa-1]. Le calcul théorique des concentrations de ces plasmas doit pouvoir être réalisé pour différentes proportions d'air et d'isolants.

Ces considérations nous ont amené à calculer, à l'équilibre thermique, la composition des plasmas de type $Ar_xC_yH_zO_tN_u$, où x, y, z, t, u sont des variables relatives aux proportions initiales d'argon de carbone d'hydrogène et d'azote. Pour cela nous employons la méthode de la minimisation de l'énergie libre [Whi-1]. Cette méthode nécessite la connaissance précise des données thermodynamiques de l'ensemble des espèces chimiques formées à partir des atomes d'argon, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Dans ce chapitre, nous traiterons le calcul des fonctions de partition et des propriétés thermodynamiques spécifiques, successivement, des espèces monoatomiques diatomiques et polyatomiques.

Nous détaillerons ensuite la méthode numérique afin de l'appliquer à l'étude des isolants. Cette étude se décompose en trois parties :

- étude des plasmas de vapeurs d'isolants purs,
- influence de l'air sur la composition de ces plasmas,
- influence de la pression sur ces plasmas.

Avant de commencer cette étude, nous devons rappeler certaines relations de thermodynamique.

I.1. ENTHALPIE LIBRE D'UN GAZ IONISE

L'énergie libre de Gibbs G d'un système, subissant une transformation irréversible à pression et température fixées, diminue :

$$(dG)_{P,T} < 0 \quad (I.1)$$

La température des plasmas est suffisamment élevée pour que l'on puisse considérer le comportement des particules comme étant sans interaction (l'énergie d'interaction intermoléculaire est supposée faible par rapport à l'énergie contenue dans le plasma). La fonction de partition totale s'écrit alors comme celle d'un mélange de gaz parfaits :

$$Z_{tot} = e^{-\frac{\sum_i N_i e_i^0}{RT}} \prod_i \frac{(z_{int} z_{tr})_i^{N_i}}{N_i!} \quad (I.2)$$

où i est l'indice relatif à chaque espèce chimique, N_i le nombre de moles, z_{int} la fonction de partition interne, z_{tr} la fonction de partition de translation, e_i^0 l'enthalpie de formation et R la constante des gaz parfaits.

De cette relation on détermine l'énergie libre de Gibbs :

$$G = -RT \ln(Z_{tot}) + PV \quad (I.3)$$

où P est la pression du mélange et V son volume.

Avec la loi de Dalton, cette expression prend la forme :

$$G = \sum_{i=1}^N N_i \left(-RT \ln(z_{inti}) - RT \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) + e_i^0 \right) \quad (I.4)$$

μ_i , le potentiel chimique spécifique à la pression P_i se définit par :

$$\mu_i = -RT \ln(z_{inti}) - RT \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) + e_i^0 \quad (I.5)$$

La relation de Gibbs-Duhem, $-SdT + VdP - \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i = 0$, permet d'écrire pour une température donnée :

$$RTdn_i = n_i d\mu_i \quad (I.6)$$

où n_i est la densité (mol/m³) de l'espèce i .

En intégrant entre deux états 0 et 1, on déduit facilement le potentiel chimique μ_i de l'état 1 en fonction du potentiel chimique μ_i^0 de l'état 0.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{n_i^1}{n_i^0}\right) \quad (I.7)$$

En introduisant les pressions partielles on trouve :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right) \quad (I.8)$$

Finalement l'énergie libre de Gibbs par unité de volume, s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N \left(n_i \mu_i^0 + n_i RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right) \right) \quad (I.9)$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique calculé à la pression de référence P_i^0 .

Les pressions de référence P_i^0 utilisées universellement dans les tables thermodynamiques correspond à la pression standard P^0 (10^5 Pa.), la fonction de Gibbs G , qui sera utilisée dans le calcul numérique, s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left[\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \right) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right] \quad (I.10)$$

Les seules inconnues de la relation ci-dessus sont les potentiels chimiques μ_i^0 et les densités n_i . Les potentiels chimiques sont déterminés à partir des fonctions de partitions (eq. I.5). D'après la relation I.1, les densités n_i à l'équilibre chimique, sont celles pour lesquelles G atteint sa valeur minimale.

I.2. FONCTION DE PARTITION DES ESPECES MONOATOMIQUES

I.2.1. Désignation des états quantiques électroniques

D'une manière générale l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + V \psi = E \psi \quad (I.11)$$

où μ est la masse réduite des deux particules en interaction, $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta$ l'opérateur énergie cinétique, V le potentiel d'interaction, E les valeurs propres et ψ la fonction d'onde qui définit l'état du système.

Dans le cas d'un potentiel d'interaction central, cette équation s'écrit, en coordonnée sphérique :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) \psi_r \psi_{\theta, \varphi} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \psi_r \psi_{\theta, \varphi} + V(r) \psi_r \psi_{\theta, \varphi} = E \psi_r \psi_{\theta, \varphi} \quad (I.12)$$

L'opérateur moment orbital L^2 agit seulement sur la fonction d'onde dépendant des coordonnées θ et φ , et a pour valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$, l est le nombre quantique orbital.

La valeur propre $l(l+1)\hbar^2$ est dégénérée $2l+1$ fois. Cette dégénérescence est levée grâce à l'opérateur L_z qui a pour valeur propre $m\hbar$. m est appelé nombre quantique magnétique. Ses valeurs sont comprises entre $-l$ et $+l$.

La résolution de l'équation radiale révèle un troisième nombre quantique n appelé nombre quantique principal. Les trois nombres quantiques n , l , m définissent totalement les états stationnaires. Chaque état stationnaire a pour énergie $E[n, l, m]$.

L'opérateur moment cinétique S^2 a pour valeur propre $s(s+1)\hbar^2$. s est le spin ou moment cinétique intrinsèque et a pour valeur $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$.

L'état quantique d'un électron est donc totalement défini par les quatre nombres quantiques : n, l, m, s .

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène la résolution de l'équation de Schrödinger montre que les états stationnaires sont quantifiés et ont pour énergie E_n :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (I.13)$$

L'énergie ne dépend que du niveau n (Fig.I.1 et I.2).

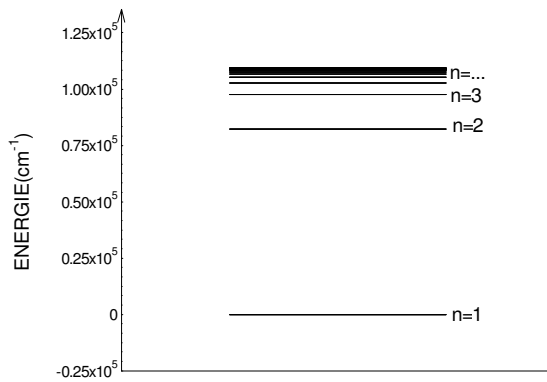


Figure I.1 : Représentation des niveaux d'énergie E_n de l'hydrogène pour différents nombres quantiques principaux n .

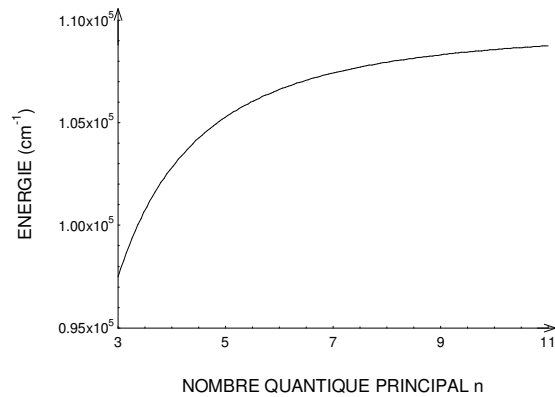


Figure I.2 : Énergie de l'hydrogène en fonction du nombre quantique principal n .

Le nombre quantique orbital l peut prendre les n valeurs comprises entre 0 et $n-1$. Le nombre quantique magnétique m peut prendre les $2l+1$ valeurs. Chaque niveau d'énergie n aura $\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2$ états quantiques différents possibles. Les niveaux n sont donc dégénérés n^2 fois.

L'étude des atomes à plusieurs électrons se fait en admettant qu'ils se comportent indépendamment, qu'à chacun d'eux correspond les quatre nombres quantiques n, l, m, s et que chacun d'eux est soumis à un champ électrostatique central non coulombien, produit par le noyau et les $Z-1$ autres électrons.

Pour prendre en compte le fort couplage entre les moments orbitaux \vec{l} de chaque électron on introduit l'opérateur moment orbital total, que l'on représente par un vecteur \vec{L} . Ce vecteur est formé par la somme de tous les opérateurs moments orbitaux de chaque électron :

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \dots$$

\vec{L} a pour module $\sqrt{L(L+1)} \hbar$. L est le nombre quantique de moment orbital. Il prend les valeurs :

$$L = l_1 + l_2 + \dots, L = l_1 + l_2 + \dots - 1, \dots$$

l_1, l_2, \dots sont les nombres quantiques orbitaux de chaque électron.

On désigne le moment angulaire total L par des lettres majuscules :

L	0	1	2	3	4 ...
NOTATION	S	P	D	F	G ...

La parité de la fonction d'onde est donnée par la somme $\sum_i l_i$ des nombres quantiques orbitaux l_i de tous les électrons.

De même que pour l'opérateur moment orbital total, on introduit l'opérateur moment cinétique total, que l'on représente par le vecteur \vec{S} . Ce vecteur est formé par la somme de tous les moments cinétiques intrinsèques de chaque électron :

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \dots$$

\vec{S} a pour module $\sqrt{S(S+1)} \hbar$. S prend les différentes valeurs obtenues par la combinaison des différents spins s_1, s_2, \dots relatifs à chaque électron. Les valeurs possibles de S sont :

$S = |s_1| + |s_2| + \dots, S = |s_1| + |s_2| + \dots - 1, \dots$ jusqu'à 0 ou $\frac{1}{2}$, selon que le nombre d'électrons est pair ou impair.

L'opérateur moment cinétique complet, représenté par le vecteur \vec{J} , prend en compte le couplage électromagnétique de Russel et Saunders ou (\vec{L}, \vec{S}) . On construit le vecteur \vec{J} à partir des vecteurs \vec{L} et \vec{S} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

\vec{J} a pour module $\sqrt{j(j+1)} \hbar$, j prenant les valeurs :

$$\begin{aligned} j &= L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, L - S \text{ si } L > S \\ j &= L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, S - L \text{ si } L < S \end{aligned}$$

Ce couplage révèle des multiplets de structure fine en nombre égale à $2S+1$ dans le cas où $L > S$ et $2L+1$ dans le cas où $L < S$. Les valeurs de j distinguent ces sous niveaux. $2S+1$ est appelé la multiplicité.

Le niveau d'énergie électronique (ou terme) est désigné par :

$$\text{multiplicité } L_j^{\text{parité}}$$

où L est la lettre majuscule désignant le nombre quantique orbital total.

La parité impaire est notée par o (odd).

Pour désigner plus précisément l'état quantique de l'électron excité on utilise la notation :

$$n p^{\text{multiplicité}} L_j^{\text{parité}}$$

n est le nombre quantique principal et p le nombre quantique orbital de l'électron excité.

Lorsque l'interaction spin-orbite pour chaque électron est prépondérante le couplage est dit (\vec{j}, \vec{j}) . \vec{j} est le vecteur représentant le moment cinétique électronique $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ et $\vec{J} = \sum \vec{j}$ est le vecteur représentant le moment cinétique atomique.

Dans le cas de l'argon, le couplage n'est pas entièrement (\vec{L}, \vec{S}) ou (\vec{j}, \vec{j}) mais intermédiaire [Fau-1]. Pour désigner les niveaux atomiques on utilise un couplage (\vec{j}, \vec{l}) . A partir de l'ion parent (Ar^+) qui a deux termes fondamentaux $^2P_{\frac{1}{2}}^0$ et $^2P_{\frac{3}{2}}^0$, on construit respectivement deux désignations $n l [K]_J$ et $n l' [K]_J$.

K caractérise le couplage entre le moment cinétique total de l'ion parent \vec{J}_c et le moment angulaire de l'électron excité \vec{l} : $K = l + J_c$. En couplant K avec le spin de l'électron excité s on obtient le nombre quantique de moment cinétique total J : $J = K + s$. n est le nombre quantique principal et l est le nombre quantique orbital de l'électron excité.

I.2.2. Fonction de partition, terme correctif hydrogénoïde

La fonction de partition totale est donnée par :

$$z_{\text{tot}} = z_{\text{tr}} z_{\text{int}} \quad (\text{I.14})$$

avec la fonction de partition de translation z_{tr} :

$$z_{\text{tr}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT N_i}{P^0} \quad (\text{I.15})$$

où m est la masse de l'atome, P^0 est la pression de référence et T la température.

la fonction de partition interne z_{int} :

$$z_{\text{int}} = \sum_i g_i e^{-E_i} \quad (I.16)$$

où g_i est le poids statistique du niveau d'énergie E_i . g_i est égale à $2J + 1$ dans le cas de l'argon (par exemple le terme $4s\left[\frac{3}{2}\right]_2^0$ a un poids statistique de 5) et $(2L+1)(2S+1)$ dans le cas du couplage (\bar{L}, \bar{S}) (par exemple le terme $2p^2\ ^3P$ du carbone a un poids statistique de 9) .

Pour des nombres quantiques principaux n élevés les données ne sont pas disponibles [Aub-1, Fau-1]. Ceci entraîne des erreurs importantes à haute température dans le calcul de la fonction de partition interne et dans sa dérivée. Nous devons compléter les données existantes.

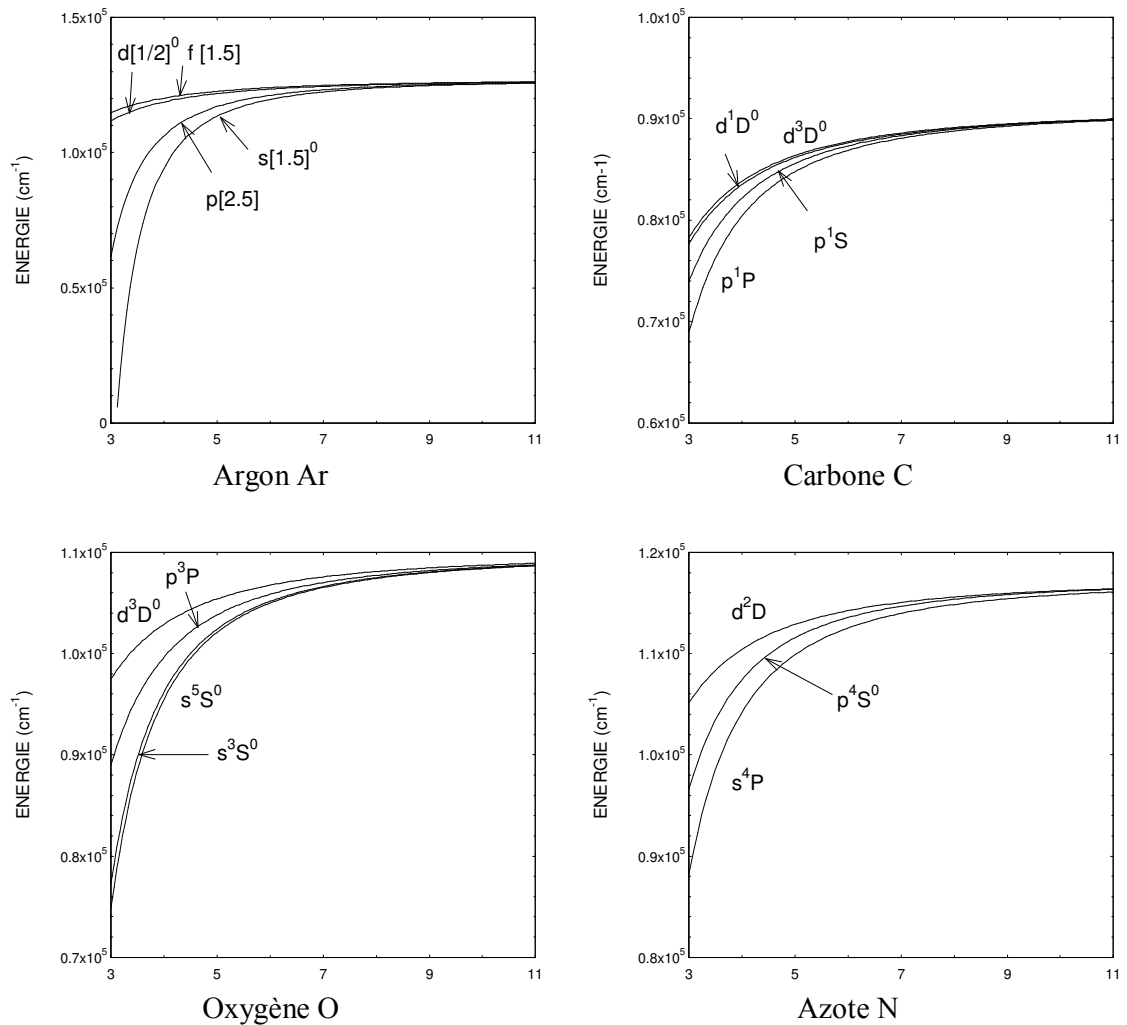


Figure I.3 : Représentation de l'énergie pour différents termes en fonction du nombre quantique principal n de l'électron excité.

La figure I.3 montre que pour des nombres quantiques principaux n supérieurs à 8. Les différents niveaux se regroupent et se comportent de façon identique à celle des atomes hydrogénoïdes (l'énergie ne dépend que de n). De ce fait, nous les lisons avec une série de types Ritz-Rydberg [Aub-2] :

$$E_n = E_0 - \frac{Ry}{(n + A + B/n^2)^2} \quad (I.17)$$

où E_0 est l'énergie d'ionisation, A et B sont des variables ajustables.

Le poids statistique g_n de ces niveaux complémentaires est de la forme :

$$g_n = 2n^2 p_c \quad (I.18)$$

où $2n^2$ est le poids statistique des niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène. p_c représente le poids statistique du coeur qui est pris égal au poids statistique de l'ion dans son état fondamental [Fau-1, Bay-1]. Par exemple l'état fondamental de C^+ est désigné par $^2P_{1/2}^o$ soit un poids statistique de 6, le poids du coeur est 6 pour le carbone C.

La fonction de partition complémentaire z_{comp} s'écrit:

$$z_{comp} = \sum_{n=9}^{\infty} 2n^2 p_c e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (I.19)$$

Cette série diverge, nous devons donc limiter la sommation. Pour cela nous prenons en compte la théorie de l'abaissement ΔE du potentiel d'ionisation produit par l'interaction avec les particules chargées [Aub-1, Cap-1] :

$$E'_0 = E_0 + \Delta E \quad (I.20)$$

Nous sommions seulement les états n pour lesquels l'énergie E_n est inférieure à E'_0 .

ΔE est l'abaissement de l'énergie d'ionisation (de type Debye Hückel [Diu-1]) qui dépend de la nature de la particule j sur laquelle il s'applique. Il s'écrit sous la forme :

$$\Delta E_j = -\frac{(r_j + 1)e^2}{4\pi \epsilon_0 l_d} \quad (I.21)$$

avec r_j est le degré d'ionisation de la particule j et l_d la longueur de Debye :

$$l_d = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 kT} \sum_{j=1}^N \zeta_j^2 n_j \right)^{-1/2} \quad (I.22)$$

où N est le nombre total d'espèces chimiques présentes dans le plasma, ζ_j le nombre de charge et n_j la densité de l'espèce j .

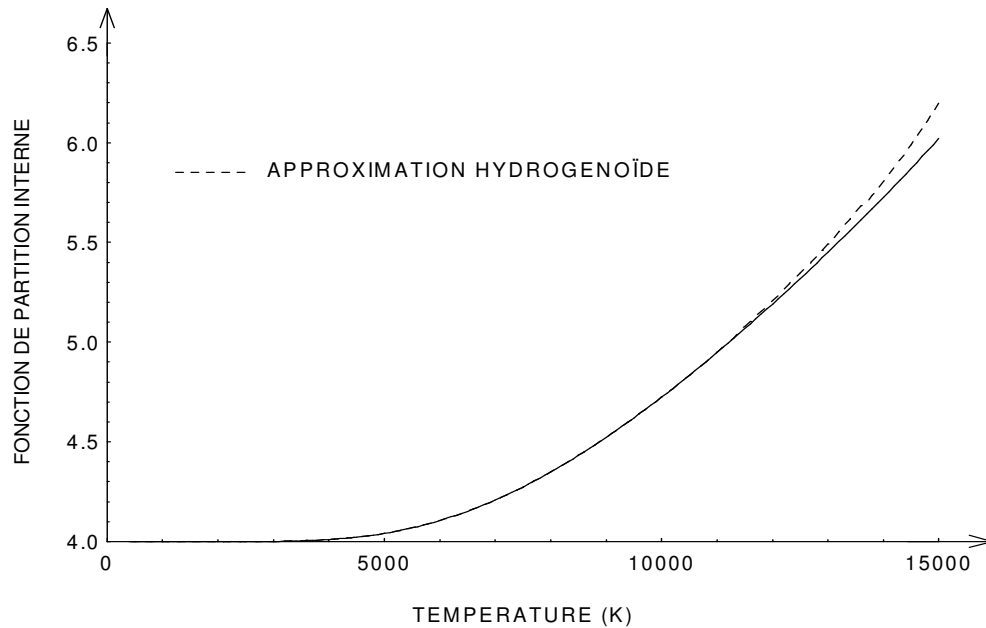


Figure I.4 : Fonction de partition interne de l'azote N avec et sans terme correctif hydrogénéoïde en fonction de la température pour un plasma d'azote pure.

La figure I.4 montre que l'écart entre le calcul de la fonction de partition avec et sans correction hydrogénéoïde apparaît aux températures élevées (supérieures à 12 000 K).

I.3. FONCTION DE PARTITION DES ESPECES DIATOMIQUES

I.3.1. Désignation des états quantiques électroniques

Comme dans le cas des espèces monoatomiques, le moment orbital angulaire \vec{L} est la résultante des moments angulaires \vec{l} de chaque électron. \vec{L} a pour module $\sqrt{L(L+1)} \hbar$ où L est le nombre quantique de moment orbital angulaire.

La projection \vec{M}_L du moment orbital angulaire sur l'axe internucléaire révèle le nombre quantique orbital M_L . M_L peut prendre les $2L+1$ valeurs: $L, L-1, L-2, \dots, -L$.

L'énergie du système ne varie pas si l'on change M_L en $-M_L$, il est alors plus approprié de classifier l'état électronique en fonction du nombre $\Lambda = |M_L|$ où Λ prend les valeurs 0, 1, 2, ..., L pour un L donné. Par analogie au mode de désignation des états quantiques atomiques, les $\Lambda \in 0, 1, 2, \dots, L$ sont notés $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. L'état Σ est non-dégénéré et les états $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés. Si $\Lambda=0$ l'état électronique est dit singulet sinon il est dit multiplet.

Une étude plus fine des spectres de bande électronique montre une structure multiplet. Cette structure est due au moment de spin résultant \vec{S} des spins des électrons. A ce moment correspond un nombre quantique S entier ou demi-entier. Sur l'axe internucléaire, à la projection $\vec{\Sigma}$ de \vec{S} correspond le nombre quantique de spin Σ qui peut prendre les $2S+1$ valeurs de S à $-S$. Notons qu'à la différence de Λ , Σ peut prendre des valeurs négatives.

Le moment cinétique total est donné par $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$. A sa projection sur l'axe internucléaire correspond le nombre quantique $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$, qui peut prendre, pour un Λ donné, les $2S+1$ valeurs : $(\Lambda-S), \dots, (\Lambda+S)$.

Finalement l'état quantique électronique d'une molécule diatomique est totalement défini par :

$$\text{LETTRE} \text{ multiplicité } (\Lambda) \begin{matrix} \text{signe} \\ \text{symétrie} \end{matrix}$$

Où LETTRE dépend de l'énergie électronique T_e (X pour le niveau fondamental $T_e=0$; A, B, C...pour des énergies croissantes de T_e , cette dernière classification n'est pas toujours respectée).

La multiplicité est $2S + 1$.

La fonction d'onde d'un état électronique non-dégénéré (état Σ) peut changer de signe ou rester inchangée par réflexion par rapport au plan passant par les deux noyaux. Dans le premier cas, le signe est positif (+) ; dans le second cas le signe est négatif (-) (Par exemple l'état fondamental de N_2 : $X^1\Sigma_g^+$).

La fonction d'onde est dite symétrique, notée g (gerade), où antisymétrique, notée u (ungerade), selon qu'elle devient positive ou négative par échange des deux noyaux.

I.3.2. Energie de vibration, de rotation et électronique

L'état quantique d'une molécule diatomique est défini par ses états quantiques électroniques, de vibration des noyaux et de rotation de l'ensemble.

Pour un état quantique ainsi défini, l'énergie interne E_{int} de la molécule se décompose en une somme d'énergies :

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (I.23)$$

où E_{el} , E_{vib} , E_{rot} représentent respectivement les énergies électroniques, de vibration et de rotation. En spectroscopie, ces énergies sont respectivement appelées terme électronique, terme de vibration, terme de rotation si elles sont exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}).

Dans la suite du texte nous emploierons indifféremment terme spectral ou énergie. La notation pour l'énergie interne en utilisant les termes spectraux est habituellement :

$$T = T_e + G_{0e}(v) + F_v(J) \quad (I.24)$$

où v et J sont respectivement les nombres quantiques de vibration et de rotation.

Le terme spectral électronique T_e peut s'écrire :

$$T_e = T_o + A \vec{\Sigma} \cdot \vec{\Lambda} \quad (1.25)$$

Le terme $A \vec{\Sigma} \cdot \vec{\Lambda}$ prend en compte le couplage entre le spin résultant \vec{S} et le moment orbital angulaire résultant \vec{L} ; A est une constante.

Le terme spectral de vibration découle de la valeur de l'énergie d'un oscillateur anharmonique :

$$G_{0e}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 \dots \quad (1.26)$$

$hc \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$ représente l'énergie d'un oscillateur harmonique.

Les constantes ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et $\omega_e z_e$ sont telles que $\omega_e \gg |\omega_e x_e| \gg |\omega_e y_e| \gg |\omega_e z_e|$ (par exemple l'état $X^3 \Sigma_g^-$ de l'oxygène $\omega_e = 1580.193 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 11.981 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e y_e = 0.04747 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e z_e = -0.01273 \text{ cm}^{-1}$).

Nous pouvons exprimer l'énergie de vibration en fonction de l'énergie de vibration nulle $G_{0e}(0)$ (Fig. I.5) :

$$G_{0e}(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \frac{1}{16} \omega_e z_e + \dots \quad (1.27)$$

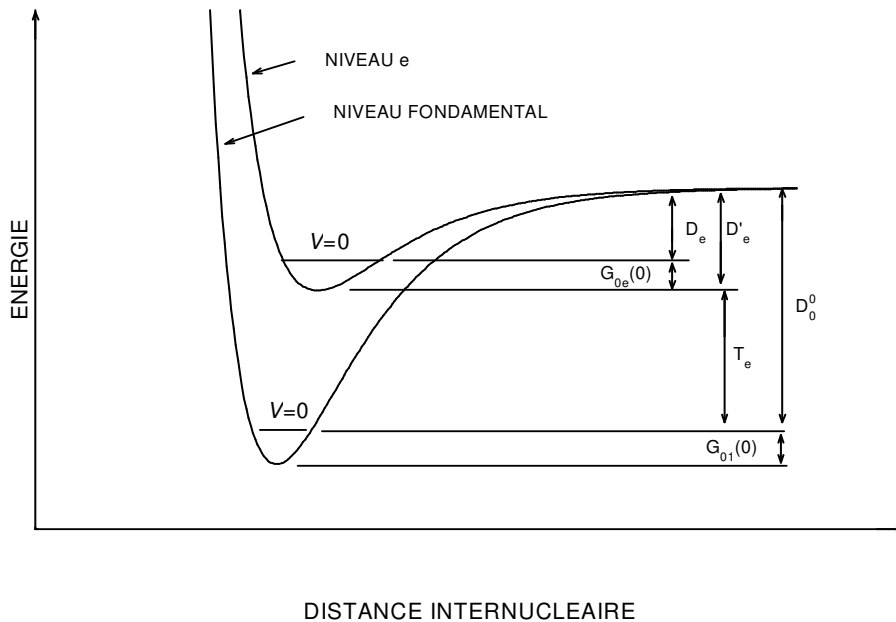


Figure I.5 : Représentation des différentes notations des énergies des molécules diatomiques

Si $G_{0e}(0)$ est pris comme énergie de référence (Fig. I.5), l'énergie de vibration $G_e(v)$ s'écrit :

$$G_e(v) = G_{0e}(v) - G_{0e}(0) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v^4 + \dots \quad (I.28)$$

Avec $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + 0.75 \omega_e y_e + 0.125 \omega_e z_e \dots$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - 1.5 \omega_e y_e - 1.5 \omega_e z_e \dots$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + 2 \omega_e z_e \dots$$

$$\omega_0 z_0 = \omega_e z_e \dots$$

L'énergie de vibration $G_e(v)$ (eq. I.28) est représentée sur la figure I.6 pour différents états quantiques de vibration v en fonction des états quantiques électroniques e dans le cas du radical CN.

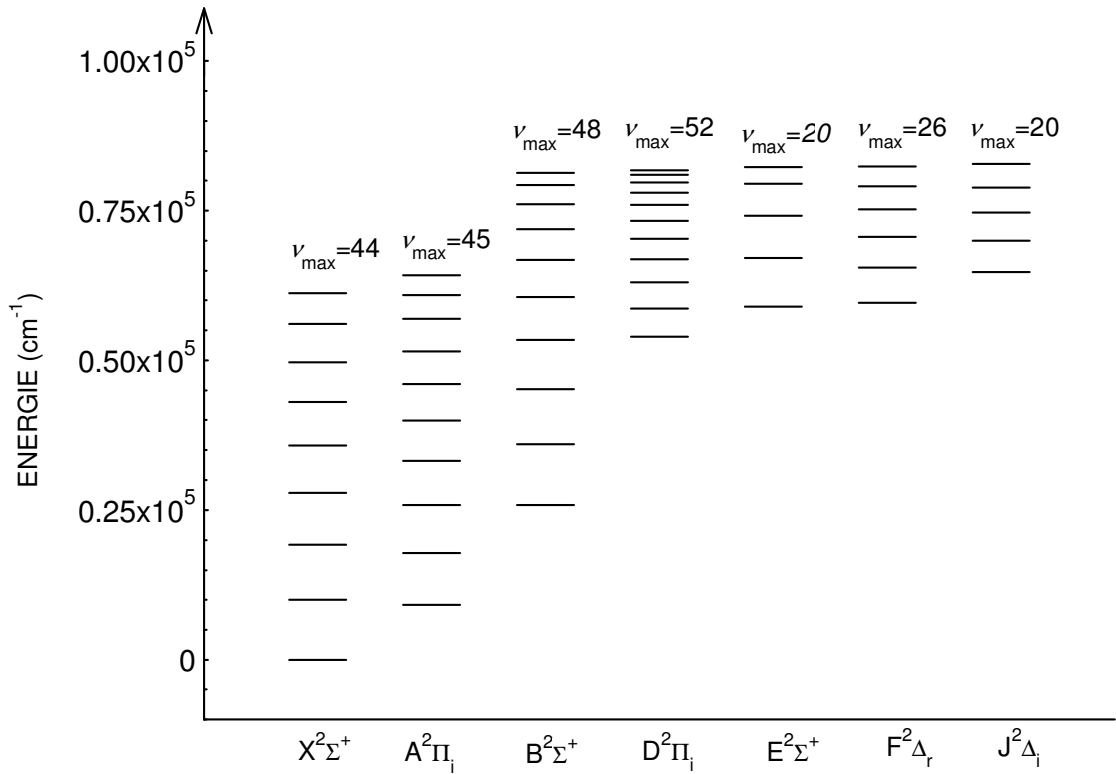


Figure I.6 : Energie de vibration $G_e(v)$ (eq. I.28) du radical CN par pas quantique de vibration v de 5 pour différents états quantiques électroniques e . Les nombres quantiques de vibration maximum sont donnés mais leurs niveaux d'énergie ne sont pas représentés.

L'énergie de rotation dépend fortement du couplage de rotation-vibration, le terme spectral de rotation peut s'écrire :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I.29)$$

B_v et D_v sont des constantes fonctions de l'état de vibration v de la molécule [Her-1].

Pekeris [Pek-1] a résolu l'équation de Schrödinger en utilisant un potentiel de Morse et a obtenu dans ce cas :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$
(I.30)

avec $\beta_e = D_e \left(\frac{8 \omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5 \alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24 B_e^3} \right)$

si D_e , B_e et α_e ne sont pas tabulés [Fau-1, Her-1, Pek-1], on peut utiliser les formules approchées : $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e}$; $\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6 B_e^2}{\omega_e}$; $B_e = \frac{h}{8 \pi^2 \mu c r_e^2}$ où μ est la masse réduite, r_e la distance internucléaire à l'équilibre.

Chaque niveau de vibration (Fig. I.6) se décompose en niveaux de rotation. Nous avons représenté, sur la figure I.7, l'énergie de rotation $F_v(J) + G_{0e}(v)$ pour différents états quantiques de rotation J en fonction du nombre quantique de vibration v pour l'état quantique électronique $X^2\Sigma^+$ du radical CN.

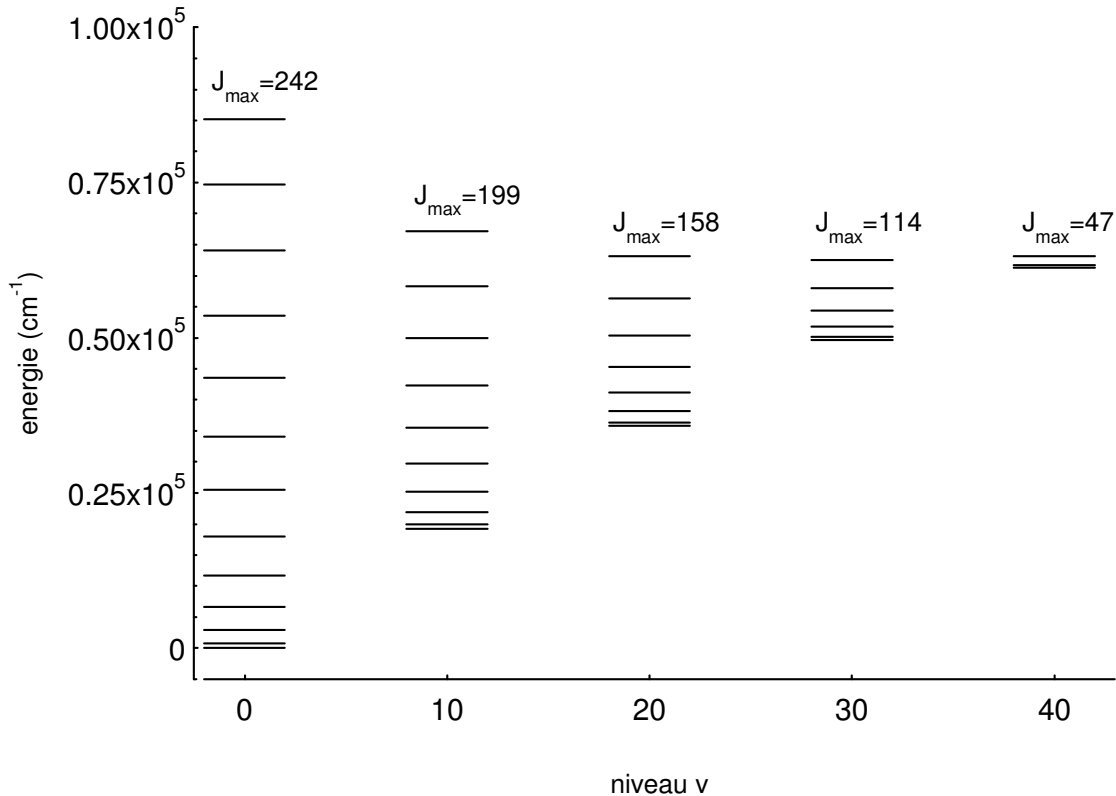


Figure I.7 : Représentation des niveaux d'énergie de rotation $F_v(J) + G_{0e}(v)$ (eq. I.26.; I. 29) du radical CN dans l'état $X^2\Sigma^+$ en fonction des nombres quantiques de vibration et de rotation variant par pas de 20. Les nombres quantiques de rotation maxima sont donnés mais leurs niveaux d'énergies ne sont pas représentés.

I.3.3. Fonction de partition; limitation des nombres quantiques de vibration et de rotation

La fonction de partition totale s'écrit comme dans le cas des espèces monoatomiques:

$$z_{tot} = z_{int} z_{tr} \quad (I.31)$$

où z_{tr} est la fonction de partition de translation :

$$z_{tr} = \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{R T N_i}{P^0} \quad (I.32)$$

avec m la masse de la molécule considérée.

La fonction de partition interne est donnée par :

$$z_{int} = \sum_e g_e e^{-h c T_e / kT} \sum_{v=0}^{v_{\max}(e)} e^{-h c G_e(v) / kT} \sum_{J=0}^{j_{\max}(v)} \frac{(2J+1)}{\sigma} e^{-h c F_v(J) / kT} \quad (I.33)$$

$F_v(J)$, $G_e(v)$ et T_e sont les termes spectraux définis précédemment.

g_e est le poids statistique du niveau quantique électronique qui est égal à la dégénérescence de ce niveau, soit la multiplicité pour les états Σ ($\Lambda = 0$) et deux fois la multiplicité pour les autres états ($\Lambda \neq 0$).

σ est le facteur de symétrie ($\sigma = 1$ pour des noyaux différents ; $\sigma = 2$ pour des noyaux identiques).

$v_{\max}(e)$ est le niveau de vibration maximal de l'état quantique électronique e , il est déterminé en comparant l'énergie de vibration à l'énergie de dissociation.

$$G_e(v) = D_e \quad (I.34)$$

où D_e est l'énergie de dissociation de l'état quantique électronique e étudié ayant pour origine l'énergie de vibration $G_{0e}(0)$ soit : $D_e = D_0 - T_e - G_{0e}(0)$ (Fig. I.5).

$j_{\max}(v)$ est le nombre quantique de rotation maximal du niveau de vibration v . Il est déterminé par la méthode des potentiels moléculaires effectifs de Herzberg [Her-1]. L'énergie potentielle de la molécule peut s'écrire comme la somme de l'énergie de la molécule non-tournante (potentiel de Morse) (Fig I.9) et de l'énergie cinétique de rotation :

$$U(r, J) = D'_e (1 - \exp(-2\beta(r - r_e)/r_e))^2 + \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} (J(J+1)) \quad (I.35)$$

avec $\beta = \frac{\omega_e}{4\sqrt{B_e D'_e}}$ et D'_e l'énergie de dissociation $D'_e = D_e + G_{0e}(0)$. Elle correspond à la profondeur du puits de potentiel (Fig. I.5) ; r est la distance séparant les deux noyaux de la molécule, r_e la distance d'équilibre.

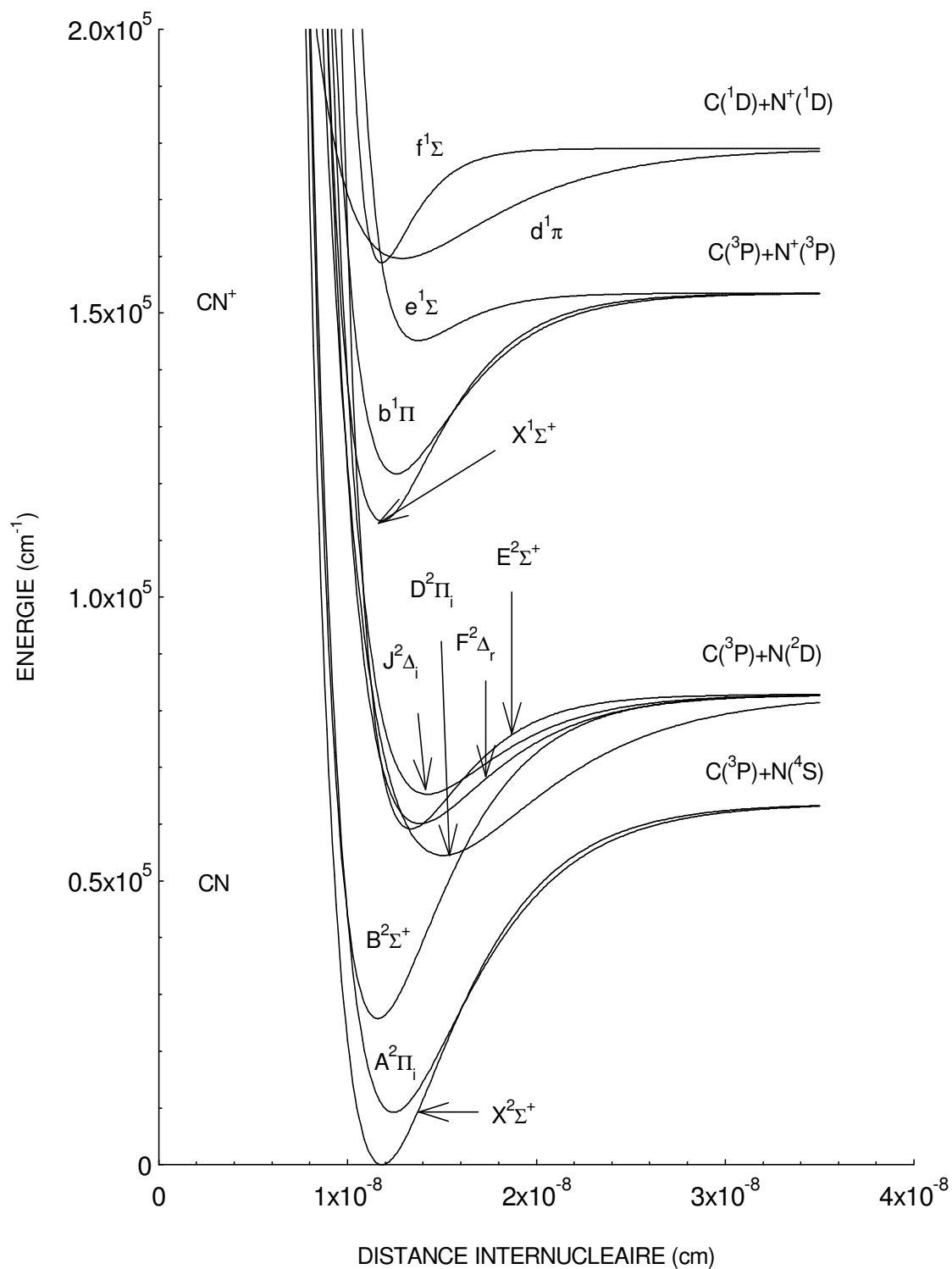


Figure I.9 : Courbe de potentiel de Morse $D_e(1 - \exp(-2\beta(r - r_e)/r_e))^2$ de CN et de CN^+ pour quelques états quantiques électroniques. Notons que l'énergie de référence est celle du fond du puits de potentiel.

Les courbes de potentiel $U(r, J)$ du radical CN dans l'état quantique électronique $X^2\Sigma^+$ sont représentées sur la figure I.8 pour différents nombres quantiques de rotation J .

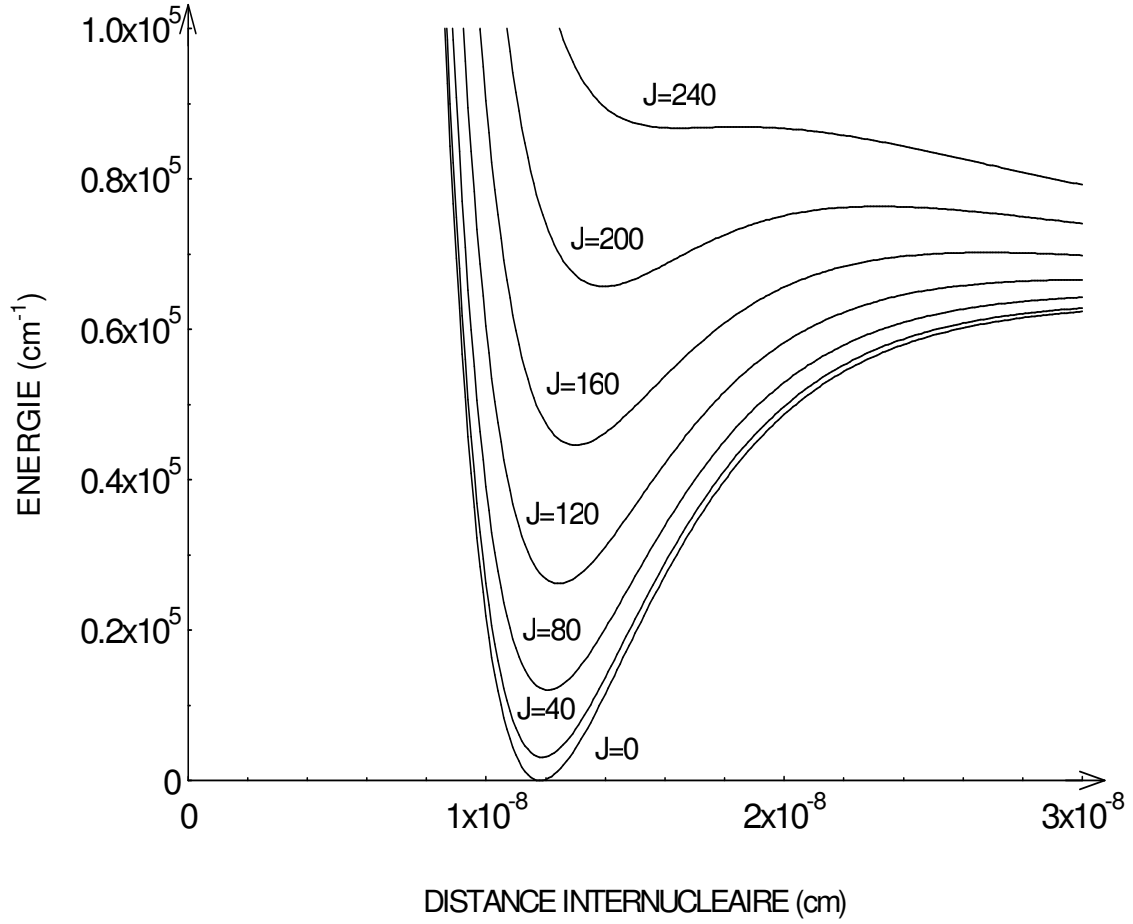


Figure I.8 : Courbes de potentiel $U(r, J)$ (eq. I.35) pour différents nombres quantiques de rotation de l'état $X^2\Sigma^+$ du radical CN.

Pour chaque nombre quantique J on recherche la distance inter-nucléaire r_m pour laquelle le potentiel $U(r, J)$ est maximal. Pour cela on annule la dérivée première de $U(r, J)$ par dichotomie :

$$\frac{\partial U(r, J)}{\partial r} = \frac{4 \beta D'_e \exp(-2 \beta (r - r_e) / r_e)}{r_e} (1 - \exp(-2 \beta_e (r - r_e) / r_e)) - \frac{h}{4 \pi^2 \mu c r^3} J(J + 1)$$

L'énergie $U(r_m, J)$ est alors comparée à celle du rotateur sphérique vibrant $G_e(v) + F_v(J) + G_{0e}(0)$. J est égale à $j_{\max}(v)$ lorsque l'égalité suivante est vérifiée :

$$U(r_m, j_{\max}) = G_e(v) + F_v(j_{\max}) + G_{0e}(0) \quad (I.36)$$

I.4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES SPECIFIQUES

Les propriétés thermodynamiques spécifiques des espèces monoatomiques et diatomiques sont déduites des relations classiques établies dans le cadre de la thermodynamique statistique. Ces grandeurs nous serviront par la suite pour le calcul des concentrations et des propriétés thermodynamiques du plasma. Elles sont calculées à la pression référence $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$.

Le potentiel chimique de la particule i est donnée par :

$$\mu_i^0 = -RT \ln\left(\frac{z_{tr}^i}{N_i}\right) - RT \ln(z_{int}^i) + e_i^0 \quad (\text{I.37})$$

z_{tr}^i est la fonction de partition de translation de la particule i ; z_{int}^i la fonction de partition interne ; N_i la densité et T la température.

e_i^0 est l'enthalpie de formation à la pression référence P^0 de la particule i . Toutes les particules ont ainsi la même énergie de référence.

Les potentiels chimiques ainsi calculés nous serviront à déterminer les concentrations et l'énergie libre de Gibbs du plasma.

L'enthalpie spécifique de la particule i est déterminée à partir de la relation suivante :

$$h_i^0 = RT^2 \frac{\partial \ln\left(\frac{z_{tr}^i}{N_i}\right)}{\partial T} + RT^2 \frac{\partial \ln(z_{int}^i)}{\partial T} + e_i^0 \quad (\text{I.38})$$

L'entropie spécifique s'écrit :

$$s_i^0 = R \ln\left(\frac{z_{tr}^i}{N_i}\right) + RT \frac{\partial \ln\left(\frac{z_{tr}^i}{N_i}\right)}{\partial T} + R \ln(z_{int}^i) + RT \frac{\partial \ln(z_{int}^i)}{\partial T} \quad (\text{I.39})$$

I.5. CALCUL NUMERIQUE DES CONCENTRATIONS A L'E.T.L.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1., nous recherchons les concentrations qui correspondent à la valeur minimale l'enthalpie libre du système total. Nous prenons en compte l'ensemble des espèces chimiques formées à partir de Ar, C, H, O, N.

I.5.1. Espèces monoatomiques

Les atomes et les ions monoatomiques pris en compte dans le calcul sont au nombre de 17 : Ar, Ar⁺, Ar⁻, C, C⁺, C⁻, e⁻, H⁺, H, H⁻, O, O⁺, O⁺⁺, O⁻, N, N⁺, N⁺⁺.

Leur masse, leur énergie d'ionisation, leur enthalpie de formation, leurs niveaux d'énergie et leur poids statistique sont donnés par des fichiers informatiques remplis préalablement [Aub-2].

I.5.2. Espèces diatomiques

Les espèces diatomiques, prises en compte, sont au nombre de 27 : C_2 , C_2^- , C_2^+ , CH , CH^+ , CN , CN^- , CN^+ , CO , CO^+ , H_2^- , H_2 , H^+ , N_2 , N_2^- , N_2^+ , NH , NH^+ , NO , NO^- , NO^+ , O_2 , O_2^- , O_2^+ , OH , OH^- , OH^+ .

Leur masse, leur enthalpie de formation, les fonctions de partition, leurs dérivées première et seconde, le potentiel chimique spécifique, l'entropie spécifique, et l'enthalpie spécifique sont tabulés par pas de température de 100K dans des fichiers informatiques. Les propriétés thermodynamiques spécifiques ont été calculées à partir des formules précédentes (cf. para. I.4). Les constantes spectroscopiques T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, B_e , α_e sont tirées des tables de constantes moléculaires [Aub-2, Bar-1, Her-1, Ros-1].

I.5.3. Espèces polyatomiques

Les espèces polyatomiques prises en compte dans nos calculs sont au nombre de 45 : CH_2 , CH_3 , CH_4 , CN_2 , CO_2 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2N , C_2N_2 , C_2O , C_3O_2 , HO_2 , H_2O , H_2N , H_2N_2 , H_2O_2 , H_3N , H_4N_2 , NO_2 , NO_2^- , NO_3 , N_2C , N_2O , N_2O^+ , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , N_3 , O_3 , HNO , $HNO_2(cys)$, $HNO_2(trans)$, HNO_3 , CHO , CHO^+ , CHN , CH_2O , $CHNO$, C_2H_4O , CNO , C_3 , C_4 .

Ces molécules n'existent qu'aux basses températures, leurs propriétés thermodynamiques spécifiques sont tirées des tables de la J.A.N.A.F. ($T < 6000K$) [Jan-1].

Pour lisser les fonctions thermodynamiques spécifiques, nous utilisons une méthode dérivée de celle des moindres carrés et exploitant les relations liant l'entropie spécifique s^0 et l'enthalpie spécifique h^0 à la capacité calorifique spécifique C_p^0 [Aub-2, Bou-1]. Ceci conduit aux relations suivantes :

$$C_p = R \left(a_1 T^{-3} + a_2 T^{-2} + a_3 T^{-1} + a_4 + a_5 T + a_6 T^2 + a_7 T^3 + a_8 T^4 \right)$$

$$h^0 = R \left(-\frac{a_1 T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln(T) + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + a_8 \frac{T^5}{5} + a_9 \right) + e^0$$

$$s^0 = R \left(-\frac{a_1 T^{-3}}{3} - \frac{a_2 T^{-2}}{2} - a_3 T^{-1} + a_4 \ln(T) + a_5 T + a_6 \frac{T^2}{2} + a_7 \frac{T^3}{3} + a_8 \frac{T^4}{4} + a_{10} \right)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température. Les constantes de lissage a_i sont mémorisées dans un fichier ainsi que l'enthalpie de formation e^0 , la masse molaire et l'énergie d'ionisation. Ces propriétés seront approximées à des températures plus élevées (8000K) (Fig. I.10).

Les potentiels chimiques spécifiques de chaque espèce chimique sont directement obtenus, pour une température donnée, par :

$$\mu^0 = h^0 - T s^0 \quad (I.40)$$

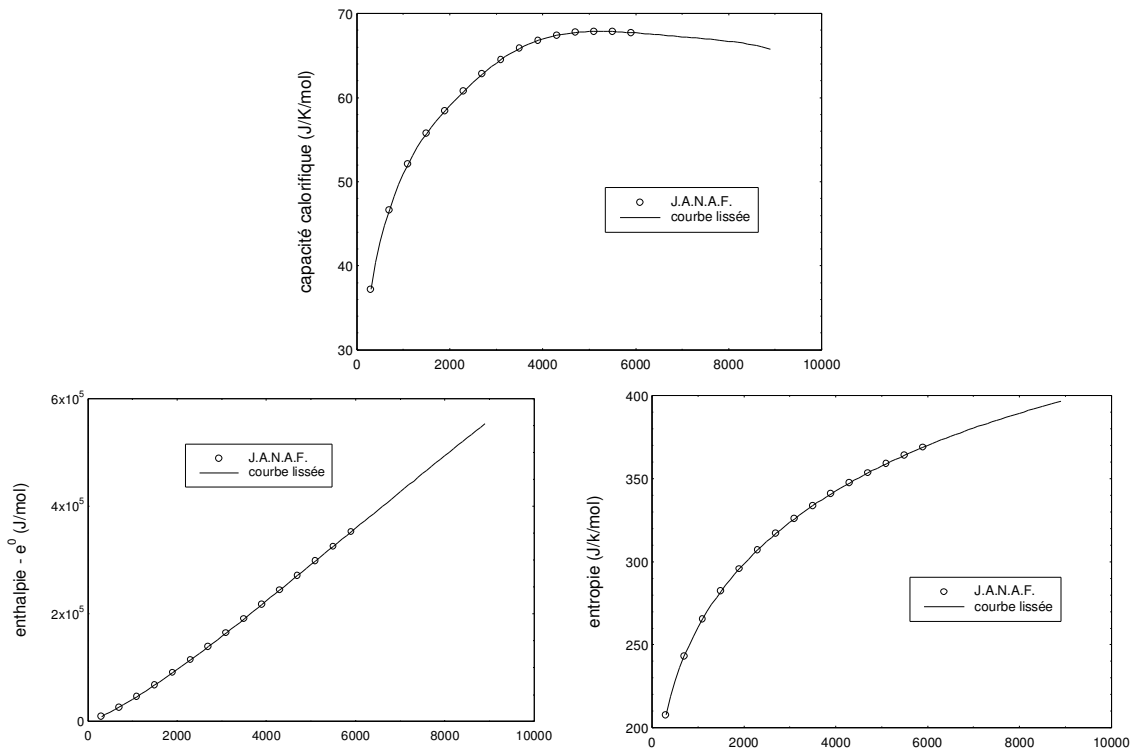


Figure I.10 : Lissage des fonctions thermodynamiques en fonction de la température (K) pour le radical C_2H à la pression de référence P^0 .

I.5.4. Calcul des concentrations, méthode numérique

Pour déterminer les concentrations nous utilisons la méthode « steepest descent » de White et al. [Whi-1] qui minimise l'énergie libre de Gibbs du plasma étudié. Les concentrations des espèces chimiques symbolisées par un point $Y(y_1, y_2, \dots, y_n)$ doivent satisfaire la neutralité électrique et la conservation du nombre de noyaux. Ces conditions peuvent s'écrire :

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} y_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (I.41)$$

où N est le nombre d'espèces chimiques dans le mélange, m est le nombre de types de noyaux différents (électrons compris), a_{ij} est le nombre de noyaux de type j dans la molécule i , b_j représente le nombre initial de noyaux de type j .

Dans nos plasmas, les noyaux de types différents sont au nombre de 6 : Ar, C, H, O, N, e^- . Nous donnons, par exemple, les valeurs des a_{ij} pour l'ion CO_2^- dans le tableau I.1.

Ar	C	H	O	N	e^-
$a_{50\ 1}$	$a_{50\ 2}$	$a_{50\ 3}$	$a_{50\ 4}$	$a_{50\ 5}$	$a_{50\ 6}$
0	1	0	2	0	-1

Tableau I.1 : Valeur des a_{ij} pour l'ion CO_2^- , cet ion est la cinquantième espèce chimique dans nos programmes.

La neutralité électrique est généralement considérée comme établie dans les plasmas d'arc électrique, ce qui se traduit dans nos calculs par $b_6 = 0$.

L'énergie libre de Gibbs s'écrit pour $Y(y_1, y_2, \dots)$:

$$G(Y) = \sum_{i=1}^N y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \right) \right] \quad (I.42)$$

$$\text{avec } c_i = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Pour obtenir la direction pour laquelle G diminue, White et al effectuent un développement en série de Taylor autour du point Y puis en prenant en compte les conditions physiques (eq. I.41), au moyen de multiplicateurs de Lagrange π_j , obtiennent le nouveau point $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Les coordonnées x_i s'écrivent :

$$x_i = -f_i(Y) + \left(\frac{y_i}{\bar{y}} \right) \bar{x} + \left(\sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} \right) y_i \quad (I.43)$$

$$\text{avec } f_i(Y) = y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{\bar{y}} \right) \right] \text{ et } \bar{y} = \sum_{i=1}^N y_i$$

Les multiplicateurs de Lagrange π_j sont déterminés par la résolution du système :

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^m r_{jk} \pi_k + b_j u = \sum_{i=1}^N a_{ij} f_i(Y) & (j = 1, 2, \dots, m) \\ \sum_{j=1}^m b_j \pi_j = \sum_{i=1}^N f_i(Y) \end{cases} \quad (I.44)$$

$$\text{avec } r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^N (a_{ij} a_{ik}) y_i \text{ et } \bar{x} = (u+1) \bar{y} \text{ où } \bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i$$

Les étapes du calcul seront détaillées dans le cas des plasmas hors d'équilibre thermique (cf. para. II.5).

La procédure informatique, simple à mettre en oeuvre, comporte les étapes suivantes :

- Choisir un point Y satisfaisant les contraintes (eq. I.41) comme point de départ.
- Résoudre le système (eq. I.44) et calculer le point X .
- Le nouveau point X ainsi déterminé peut servir à un nouveau cycle de calcul.

Nous allons, pour expliquer la procédure pratique mise en oeuvre, reprendre successivement les points ci-dessus.

L'opérateur rentre les proportions du gaz ou du mélange. Une "molécule fictive" du type $\text{Ar}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{O}_t\text{N}_u$ est alors créée. Par exemple pour un mélange du type 75% d'Ar 25% de CO_2 , $x=75$, $y=25$, $z=0$, $t=50$, $u=0$. Les valeurs de b_j sont alors initialisées : $b_1=x$, $b_2=y$, $b_3=z$, $b_4=t$, $b_5=u$, $b_6=0$. Nous initialisons les concentrations de Ar, C_2 , H_2 , O_2 , N_2 , les autres espèces sont initialisées à zéro. Pour éviter les problèmes de convergence, nous introduisons une étape supplémentaire qui permet de réduire la matrice a_{ij} aux seules espèces chimiques présentes dans le mélange.

Le système (eq. I. 44) est résolu par la méthode des pivots de Gauss.

Les valeurs x_i obtenues peuvent être négatives. Une étape supplémentaire doit être introduite permettant d'accélérer la convergence. Le point de départ Z pour un nouveau cycle de convergence est donné par :

$$Z = Y + \lambda (X - Y) \quad (\text{I.45})$$

Le vecteur $X - Y$ indique la direction pour laquelle l'énergie libre de Gibbs est minimale. On choisit la plus grande valeur de λ pour laquelle tous les x_i sont positifs. Cette valeur de λ doit satisfaire une condition supplémentaire pour éviter de dépasser le point de convergence, la dérivée $\frac{dG(\lambda)}{d\lambda}$ doit être négative ; $\frac{dG(\lambda)}{d\lambda}$ s'écrit :

$$\frac{dG(\lambda)}{d\lambda} = \sum_{i=1}^N (x_i - y_i) \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i + \lambda (x_i - y_i)}{\bar{y} + (\bar{x} - \bar{y})} \right) \right] \quad (\text{I.46})$$

La figure I.11 montre les concentrations obtenues pour un mélange d'oxygène sans test de convergence (nous imposons une trentaine d'itération).

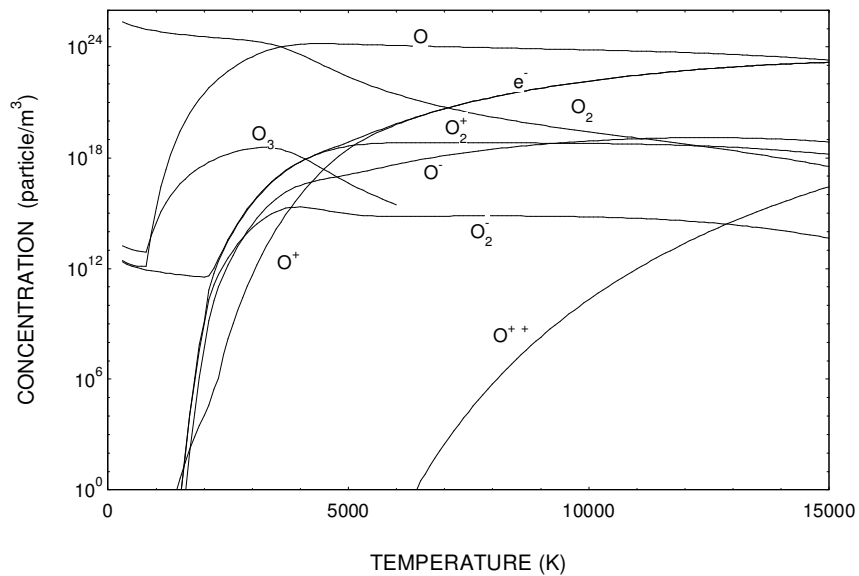


Figure I.11 : Concentration des différentes espèces chimiques sans test de convergence dans un mélange d'oxygène pur à la pression atmosphérique.

L'observation de cette figure montre qu'aux basses températures les concentrations obtenues semblent ne pas correspondre à un résultat physique [Cay-1]. Ces résultats défectueux sont probablement dus au nombre de chiffres significatifs (15 chiffres significatifs en double précision avec turbo pascal 7); en effet seules les particules neutres sont affectées. Ceci s'explique par la grande différence de concentration entre O_2 et les autres concentrations. Le test de convergence doit éviter de prendre en compte ces concentrations. Pour cela nous introduisons une nouvelle fonction $H(Y)$ identique à $G(Y)$ calculée avec les espèces chimiques ayant une concentration supérieure à 10^{14} particules/m³. La convergence est atteinte lorsque la fonction $H(Y)$ est stabilisée ce qui peut s'exprimer par :

$$\left| \frac{H(X) - H(Y)}{H(Y)} \right| < \varepsilon \quad (I.47)$$

où ε est la précision relative du calcul [Cay-1, Cay-2] (prise égale, dans nos calculs, à 10^{-14}).

Les valeurs y_i du point de départ n'obéissent pas à la loi de Dalton. Les valeurs y_i obtenues après la convergence sont proportionnelles aux concentrations n_i . La constante de proportionnalité est calculée avec la loi de Dalton :

$$n_i = y_i \frac{\frac{P - \Delta P}{k}}{\sum_{i=1}^N T y_i} \quad (I.48)$$

où P est la pression du mélange, ΔP est l'abaissement de pression résultant de l'attraction coulombienne produit entre les particules chargées [Cap-2]. Cet abaissement de pression est calculé à l'itération précédente :

$$\Delta P = - \frac{k T}{24 \pi l_d^3} \quad (I.49)$$

où l_d est la longueur de Debye.

Après avoir calculé "la molécule fictive équivalente", nous commençons la première itération à une température de 14 900 K puis à 15 000 K. T décroît ensuite par pas de 100 K jusqu'à 300 K. Les molécules polyatomiques sont introduites à 6 000 K.

I.5.5. Calcul des propriétés thermodynamiques totales

Pour pouvoir calculer les propriétés thermodynamiques totales pour différentes valeurs de la pression totale nous devons calculer les différentes propriétés thermodynamiques spécifiques à la pression partielle P_i . L'enthalpie spécifique h_i ne varie pas en fonction de la pression [Jan-1] : $h(P_i) = h(P^0)$. Le potentiel chimique, comme nous l'avons vu s'écrit pour la pression partielle P_i : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$.

L'entropie spécifique se déduit facilement de h_i et μ_i ; soit :

$$s_i = s_i^0 + R \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (1.50)$$

Nous exprimons ensuite les propriétés thermodynamiques totales en fonction des propriétés thermodynamiques spécifiques à la pression référence P^0 .

- l'énergie libre de Gibbs totale :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{n_i RT}{P^0} \right) \right) + \Delta G_c \quad (1.51)$$

- l'enthalpie :

$$H = \sum_{i=1}^N n_i h_i^0 + \Delta H_c \quad (1.52)$$

- l'entropie :

$$S = \sum_{i=1}^N n_i \left(s_i^0 + R \ln \left(\frac{n_i RT}{P^0} \right) \right) + \Delta S_c \quad (1.53)$$

où ΔG_c , ΔH_c , ΔS_c sont des abaisséments résultants des interactions coulombiennes. Ils sont donnés, dans l'approximation de Debye et Hückel, en fonction de la longueur de Debye l_d [Cap-2] :

$$\Delta G_c = - \frac{V k T}{8\pi l_d^3} \quad (1.54)$$

$$\Delta S_c = - \frac{V k}{24\pi l_d^3} \quad (1.55)$$

$$\Delta H_c = - \frac{V k T}{6\pi l_d^3} \quad (1.56)$$

La capacité calorifique est obtenue par dérivation numérique de l'enthalpie :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.57)$$

I.6. RESULTATS, PROPRIETES THERMODYNAMIQUES TOTALES

I.6.1. Application à des plasmas de vapeurs d'isolant pur

Les arcs laminés sont caractérisés par des interactions fortes entre l'arc et les parois formées d'isolant. La chambre de coupure est alors essentiellement remplie de vapeurs d'isolant [Kov-1, Kov-2]. Dans ces conditions nous pouvons supposer que la composition initiale du plasma est celle de l'isolant étudié. Le tableau I.2. donne les isolants actuellement testés au laboratoire, ils ont été choisis pour leurs qualités expérimentales et pour leurs pouvoirs de coupures [Koa 1].

Noms	Noms usuels	Abréviations	Formules chimiques
Polyméthacrylate de méthyle	PLEXIGLAS	PMMA	$C_5H_8O_2$
Polyamide 6-6	NYLON 6-6	PA6-6	$C_{12}H_{22}O_2N_2$
Polyéthylènetéréphtalate		PETP	$C_{10}H_8O_4$
Polyoxyméthylène	DELIN	POM	CH_2O
Polyéthylène	PERCH 1000	PE	CH_2

Tableau I.2. : Désignations et formules chimiques des isolants étudiées.

Nous avons représenté (Fig. I.11 à I.16) la composition du plasma, calculée à la pression atmosphérique, en fonction de la température dans la gamme de 1 000 à 15 000 K pour les 5 isolants étudiés. Pour faciliter la lecture nous avons tracé les courbes relatives aux espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques sur des graphes séparés. Dans ce même but les espèces polyatomiques sont tracées dans la gamme de température de 1 000 à 10 000 K.

L'observation de ces courbes montre que l'espèce monoatomique prépondérante est l'hydrogène H. Ceci s'explique par la forte proportion d'hydrogène dans les isolants (tableau I.2.).

Pour cette même raison, on retrouve une forte concentration en hydrogène diatomique H_2 avant sa dissociation.

De part son énergie de dissociation élevée (tableau I.3), le monoxyde de carbone CO est fortement présent aux températures élevées.

Les électrons sont principalement produits par l'ionisation du carbone en raison de sa faible énergie d'ionisation (tableau I.4.).

Les proportions d'espèces polyatomiques les plus importantes sont celles du radical C_2H et de la molécule C_2H_2 dans toutes les vapeurs d'isolant étudiées sauf dans le cas du POM CH_2O . Ceci laisse supposer qu'avec ce dernier le plasma aura une interaction différente avec la paroi.

C₂	6,16	CO⁺	8,338	NO	6,497
C₂⁺	5,32	H₂	4,478	NO⁺	10,851
C₂⁻	8,48	H₂⁺	2,651	NO⁻	5,056
CH	3,465	H₂⁻	1,223	O₂	5,116
CH⁺	4,085	N₂	9,759	O₂⁺	6,663
CN	7,76	N₂⁺	8,713	O₂⁻	4,094
CN⁺	4,85	N₂⁻	8,24	OH	4,392
CN⁻	10,31	NH	3,47	OH⁺	5,09
CO	11,092	NH⁺	3,39	OH⁻	4,755

Tableau I.3 : Energie de dissociation en eV des espèces diatomiques utilisée dans nos calculs.

C	11,269	O	13,617	N	14,548	H	13,597	Ar	15,759
----------	--------	----------	--------	----------	--------	----------	--------	-----------	--------

Tableau I.4 : Energie d'ionisation en eV des espèces monoatomiques neutres.

Les figures I.16 à I.19 représentent les propriétés thermodynamiques des plasmas de vapeurs d'isolants étudiés.

Les variations brusques de l'entropie et de l'enthalpie sont dues aux dissociations et aux ionisations. Ceci est mis en évidence par les variations de la capacité calorifique qui dépend fortement des réactions chimiques. De plus, la comparaison de la figure I.19 et des concentrations permet d'associer les pics des capacités calorifiques à des réactions chimiques:

Les pics se positionnant vers une température de 1 400 K correspondent à la dissociation de la molécule C₂H₄ et du radical CH₂. A cette température nous n'observons pas de pic pour les vapeurs de POM car pour cet isolant ces molécules se dissocient à plus basse température (Fig. I.14).

Le second groupe de pics résulte de la superposition de deux dissociations. La première est celle de l'hydrogène. Elle a lieu vers une température de 3 700 K. La seconde est celle du radical C₂H. Elle a lieu vers une température de 4 500 K. Ce pic n'apparaît pas dans le cas des vapeurs de POM car la concentration en C₂H est faible (Fig. I.14).

Les pics apparaissant à 7 000 K correspondent à la dissociation du monoxyde de carbone CO. Il n'apparaît évidemment pas pour le plasma formé dans les vapeurs de PE (Fig. I.15).

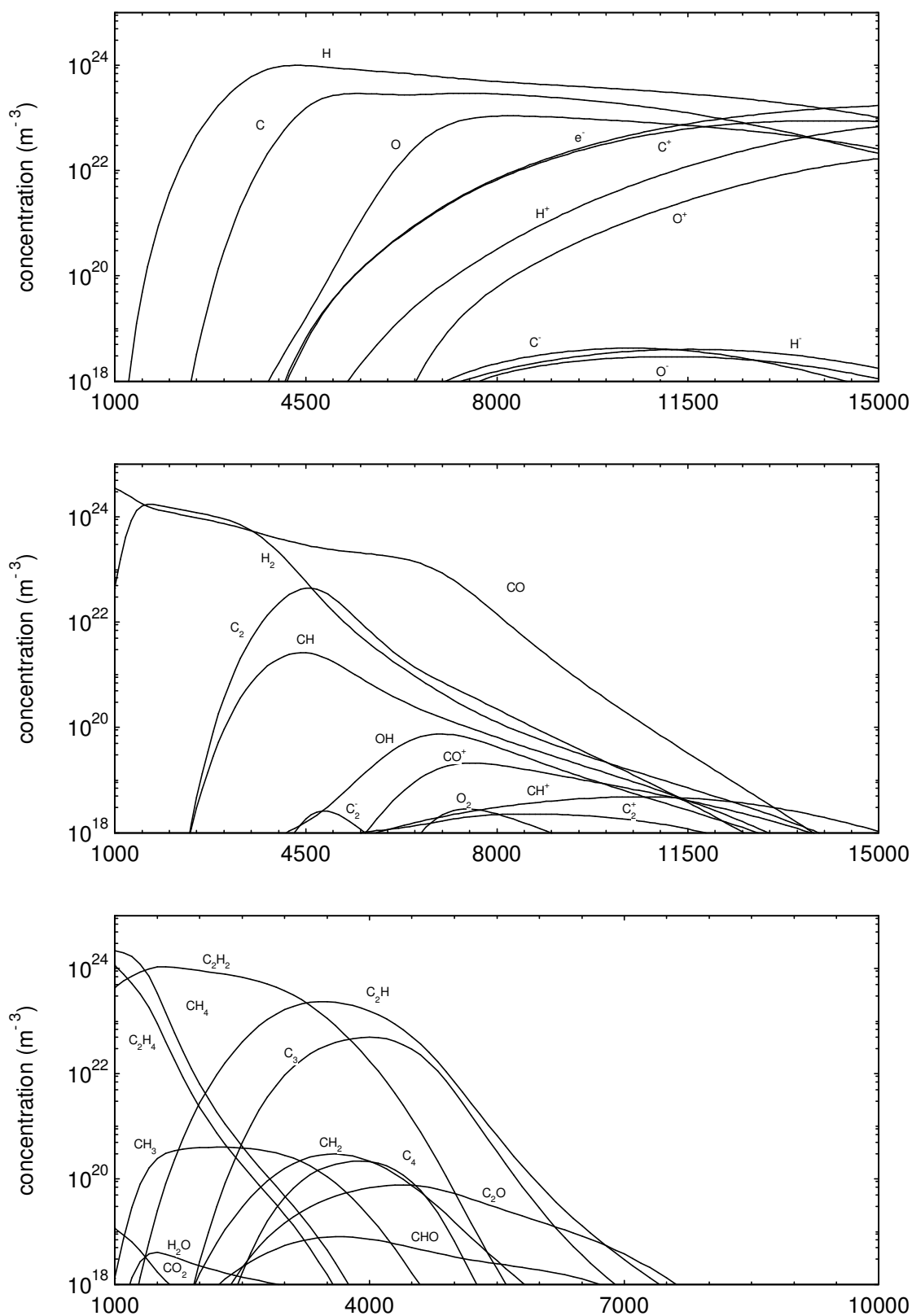


Figure I.11 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique du plasma de PMMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

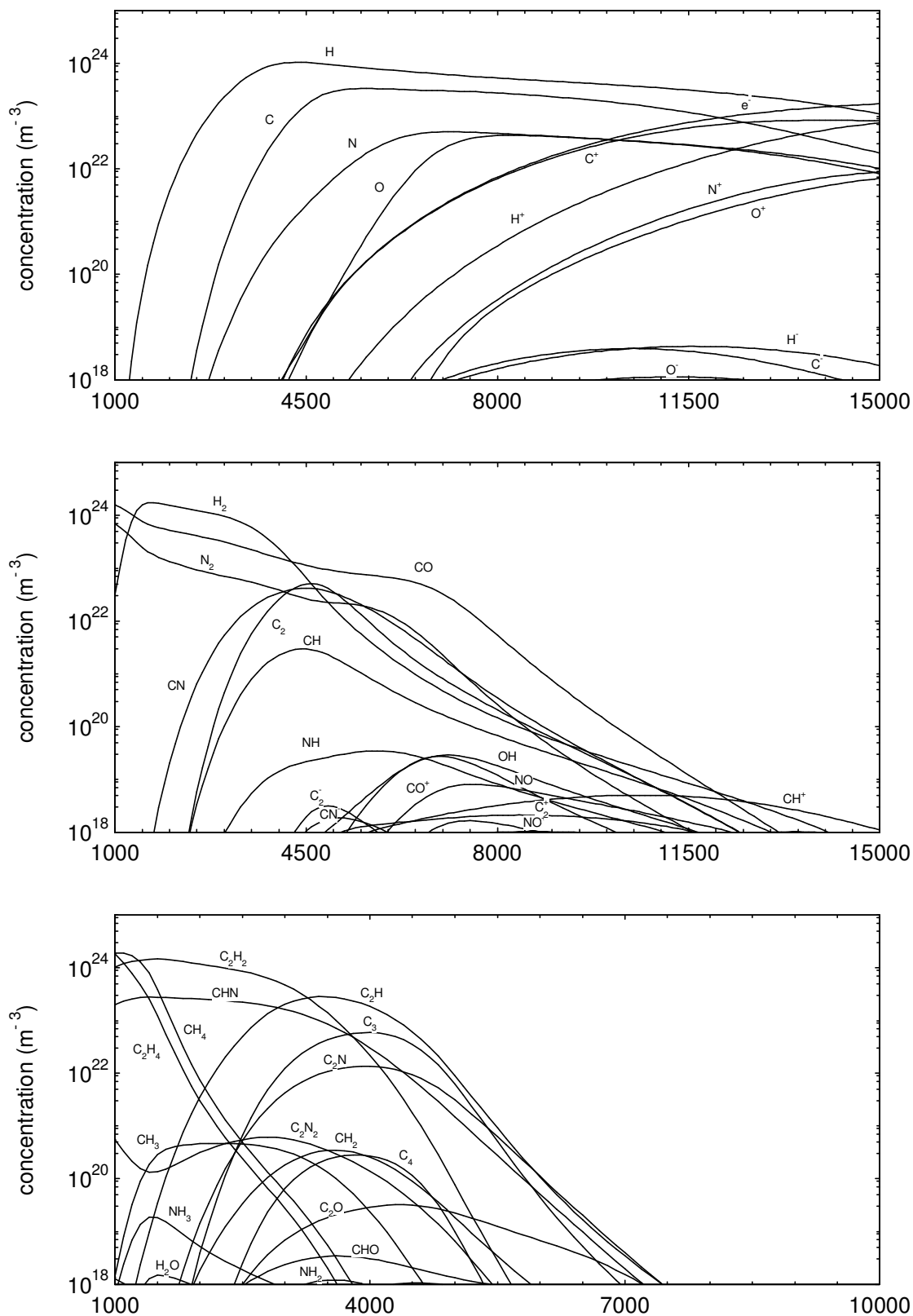


Figure I.12 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique du plasma de PA 6-6 (C₁₂H₂₂O₂N₂).

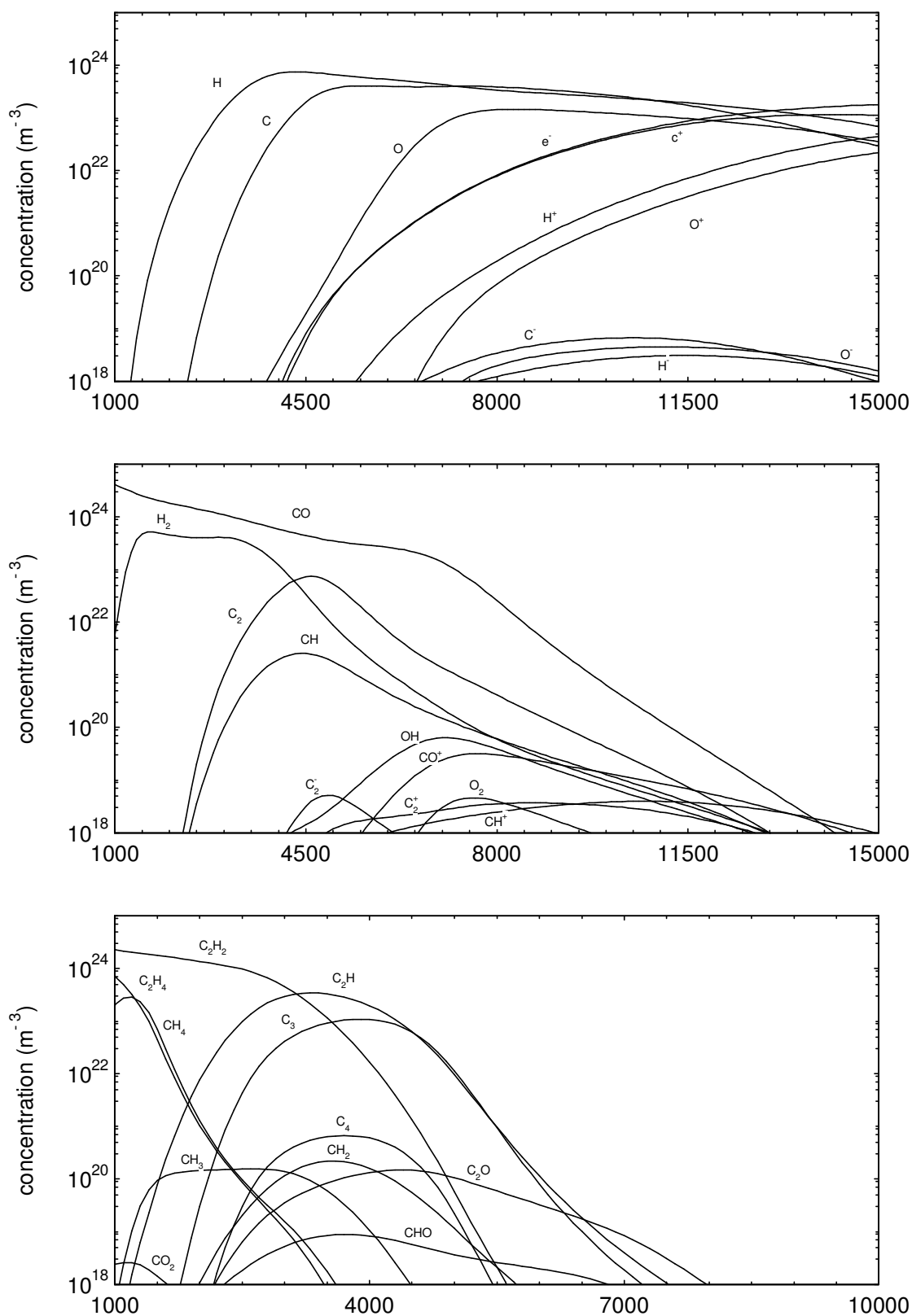


Figure I.13 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique du plasma de PETP ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$).

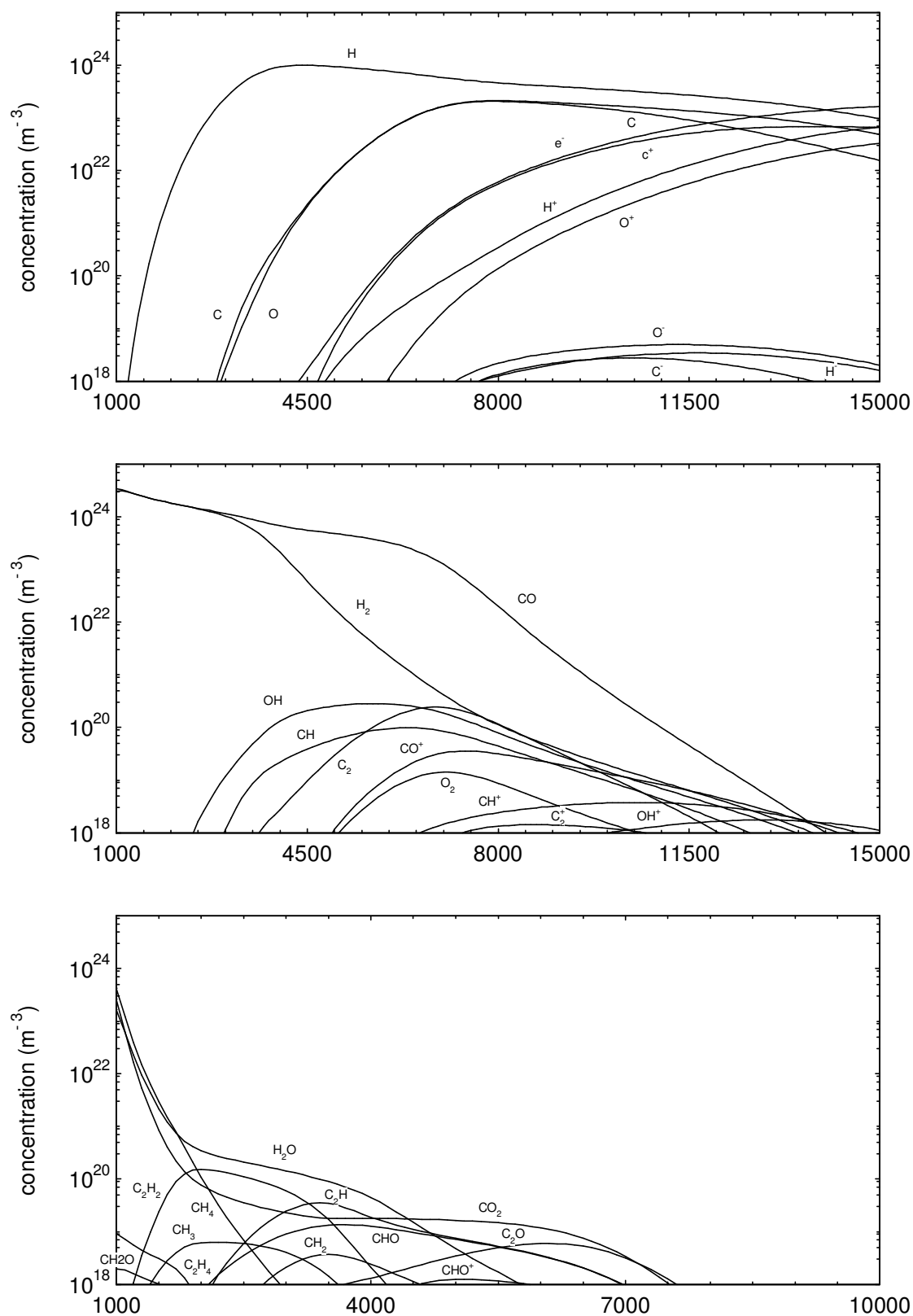


Figure I.14 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique du plasma de POM (CH_2O).

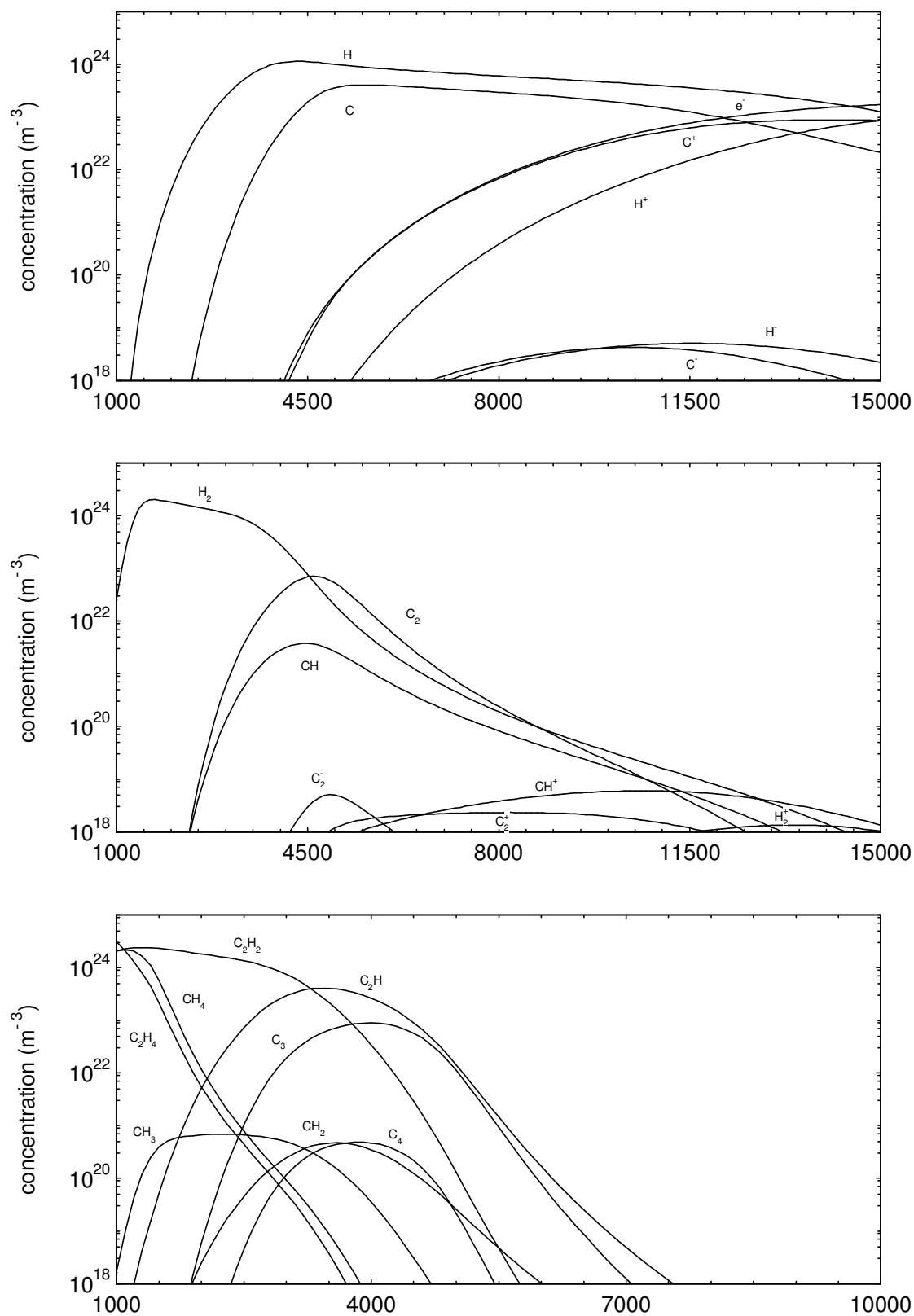


Figure I.15 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique du plasma de PE (CH_2).

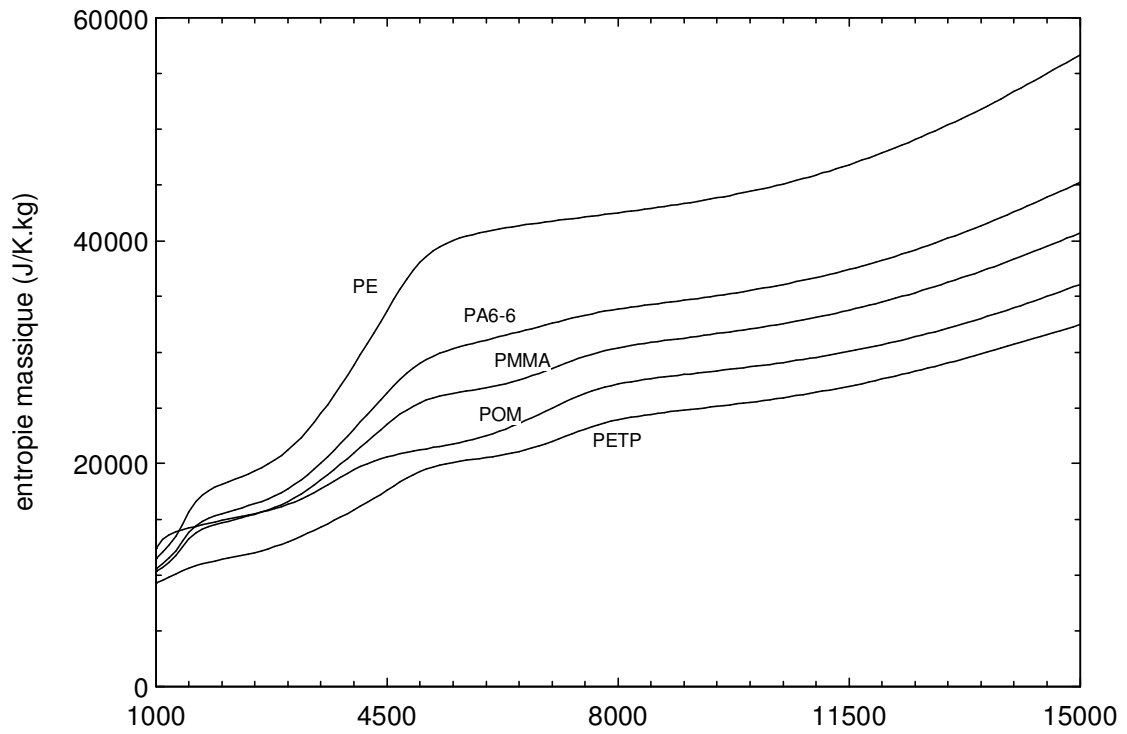


Figure I.16 : Evolution de l'entropie massique en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique pour les 5 plasmas d'isolants étudiés.

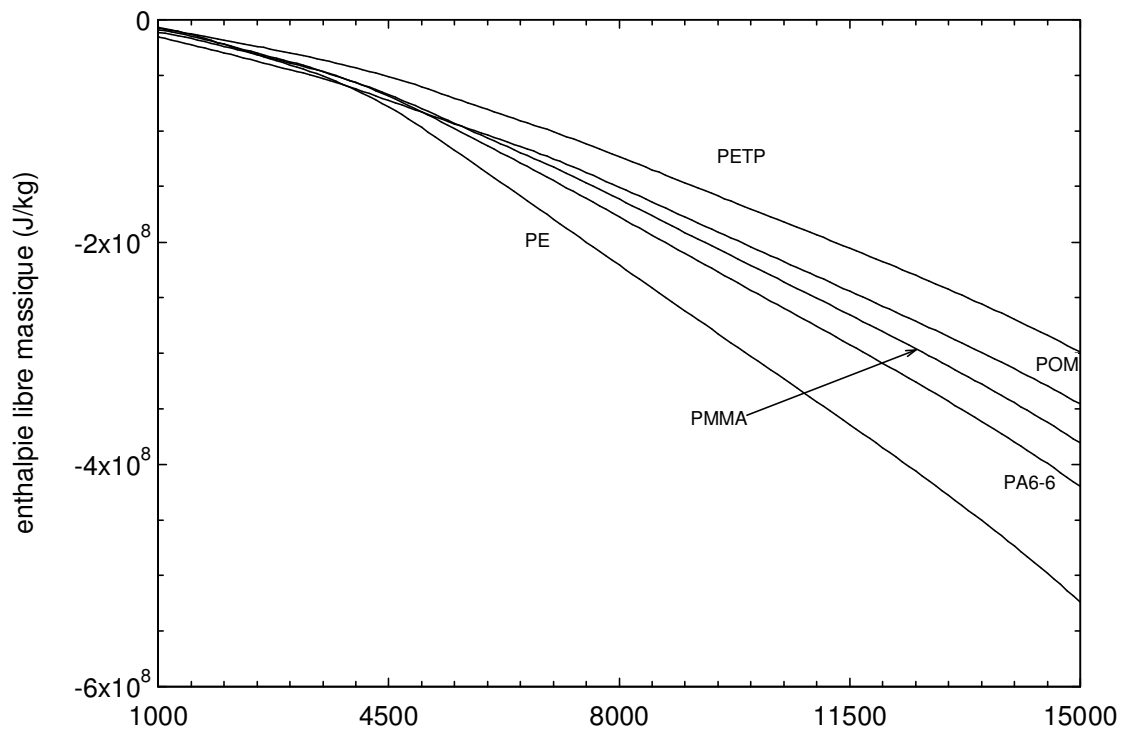


Figure I.17 : Evolution de l'enthalpie libre massique en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique pour les 5 plasmas d'isolants étudiés.

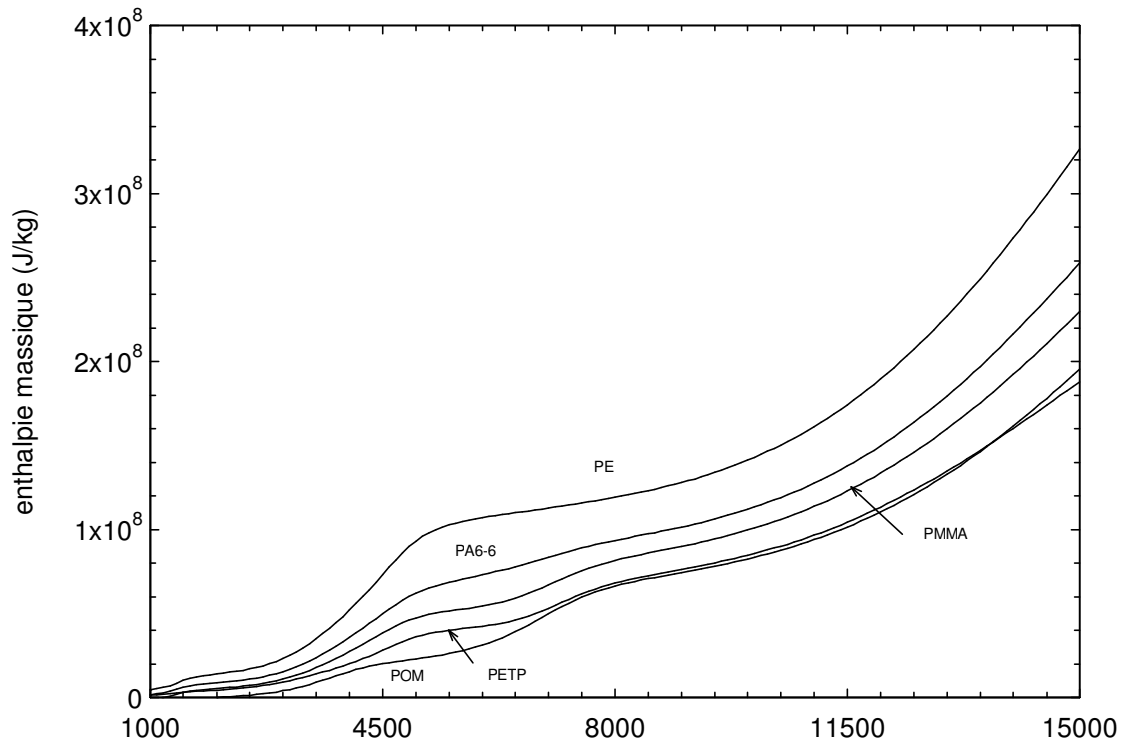


Figure I.18 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique pour les 5 plasmas d'isolants étudiés.

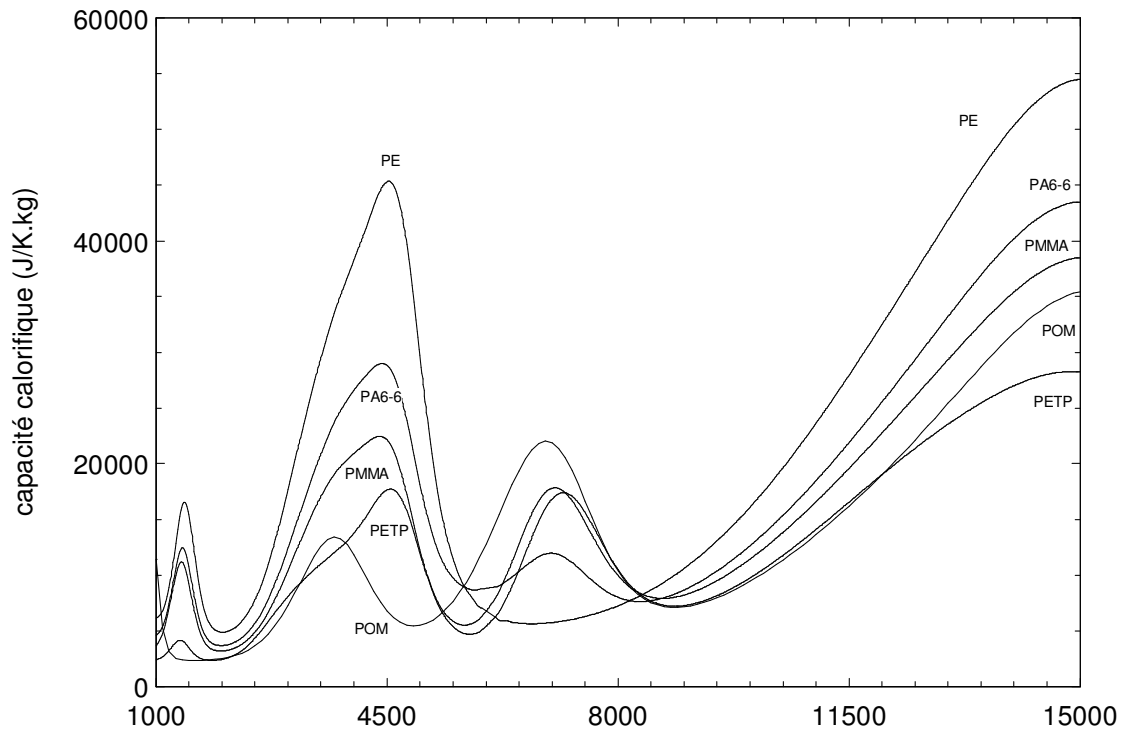


Figure I.19 : Evolution de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique pour les 5 plasmas d'isolants étudiés.

I.6.2. Application à un plasma de vapeurs d'isolant et d'air

Les études théoriques menées en supposant que la composition initiale du plasma est celle de l'isolant permet de faire une étude comparative [Koa-1, Kov-1, Kov-2].

Le dispositif expérimental actuellement utilisé au laboratoire amène l'arc créé dans l'air vers les parois ablatives par un champ magnétique [Dug-1]. L'arc est alors contaminé par des vapeurs d'isolants. Par conséquent, le plasma ainsi créé est composé d'air et de vapeurs d'isolant.

Pour étudier l'influence de l'air sur le plasma nous avons calculé la composition d'un plasma d'air pur (N_2 : 78.084%; O_2 : 20.946%; CO_2 : 0.036%; Ar : 0.934%) (Fig. I.20) et celle d'un mélange de vapeurs d'isolant et d'air (Fig. I.21 à I.25).

L'espèce monoatomique la plus importante est, comme dans le cas des isolants purs, l'hydrogène. De part son énergie d'ionisation élevée (tableau I.4.), l'argon est stable en température.

Dans le cas des isolants ne contenant pas d'azote (Plexiglas, PETP, CH_2) nous observons la présence de l'azote N_2 , du monoxyde de carbone CO, et du cyanogène CN. Pour le nylon, ces espèces existaient déjà.

Le polyoxyméthylène (Delrin) a au niveau diatomique un comportement particulier. En effet, outre la présence de l'azote N_2 , on observe une forte augmentation des espèces diatomiques : ON, O_2 et OH. En conséquence le spectre moléculaire du Delrin doit être différent de celui des autres isolants.

Pour les espèces polyatomiques, on constate une contribution plus importante de l'acide cyanhydrique CHN pour 4 isolants : PMMA, PA6-6, PETP, et PE. Dans le cas du Delrin, nous avons une forte proportion de vapeurs d'eau et de dioxyde de carbone qui sont chimiquement moins actifs que l'acide cyanhydrique. Le plasma sera par conséquent beaucoup moins réactif avec la paroi dans ce dernier cas. Ces remarques sont confirmées par l'expérience [Rey-1].

Au cours de l'expérimentation certaines espèces chimiques vont apparaître. En effet, le plasma est amorcé dans l'argon puis stabilisé dans l'air. Sa composition est donnée par la figure I.20, puis lorsque la colonne interagit avec la paroi d'isolant, le plasma va passer d'une composition d'air pur vers une composition d'isolant pur, en passant par le cas intermédiaire donné par les figures I.21 à I.25. Les spectres moléculaires devraient suivre cette évolution. L'évolution du radical CN est particulièrement intéressante. Celui-ci, inexistant dans l'air (Fig. I.20), apparaît dans les plasmas de mélange d'air et de vapeurs d'isolant (Fig I.21. à I.25) pour finalement disparaître dans les plasmas de vapeurs d'isolant pur (Fig I.11. à I.15).

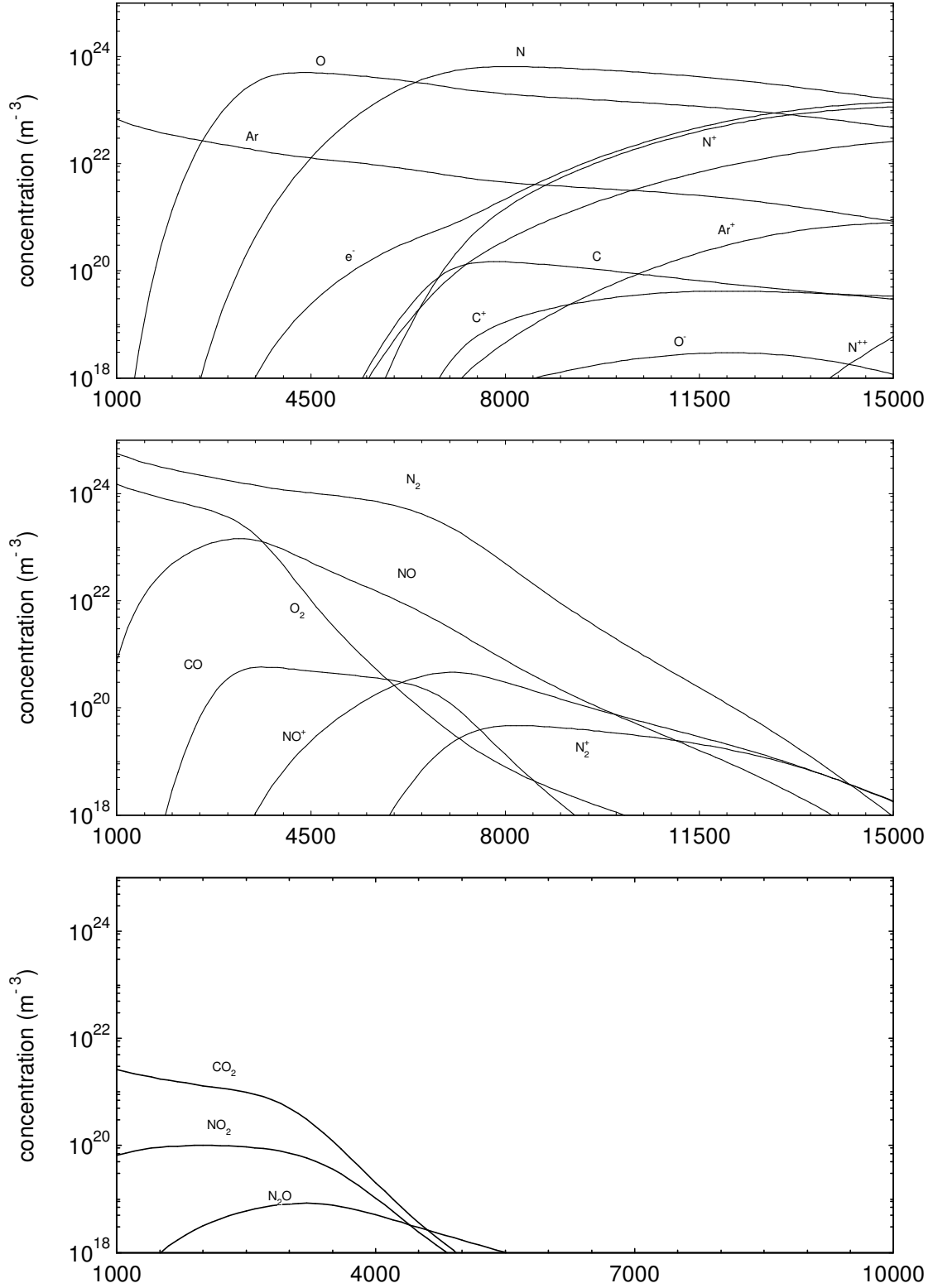


Figure I.20 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans l'air (N_2 : 78.084%; O_2 : 20.946%; CO_2 : 0.036%; Ar : 0.934%).

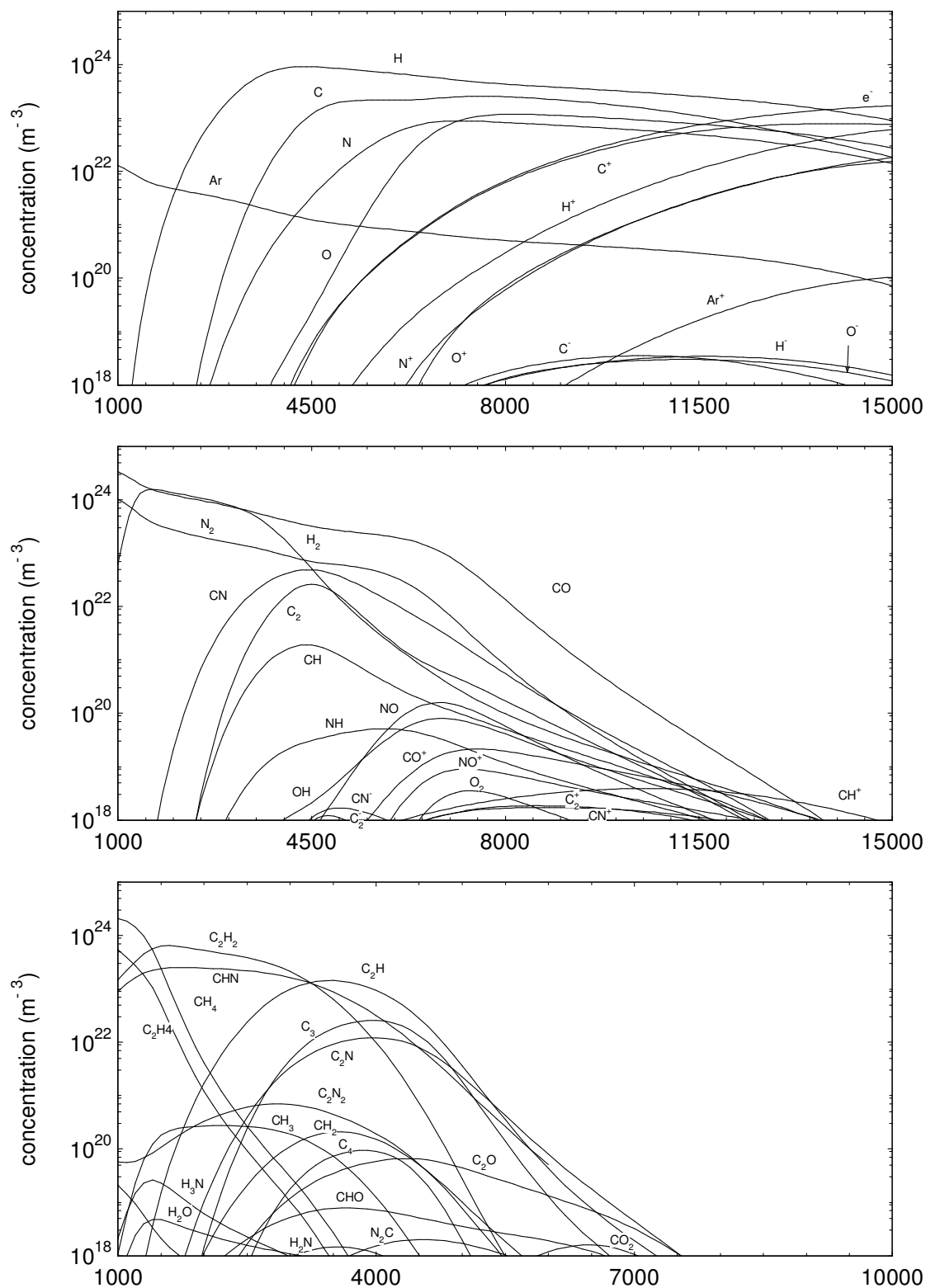


Figure I.21 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans un mélange d'air et de PMMA (50% d'air et 50% de $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

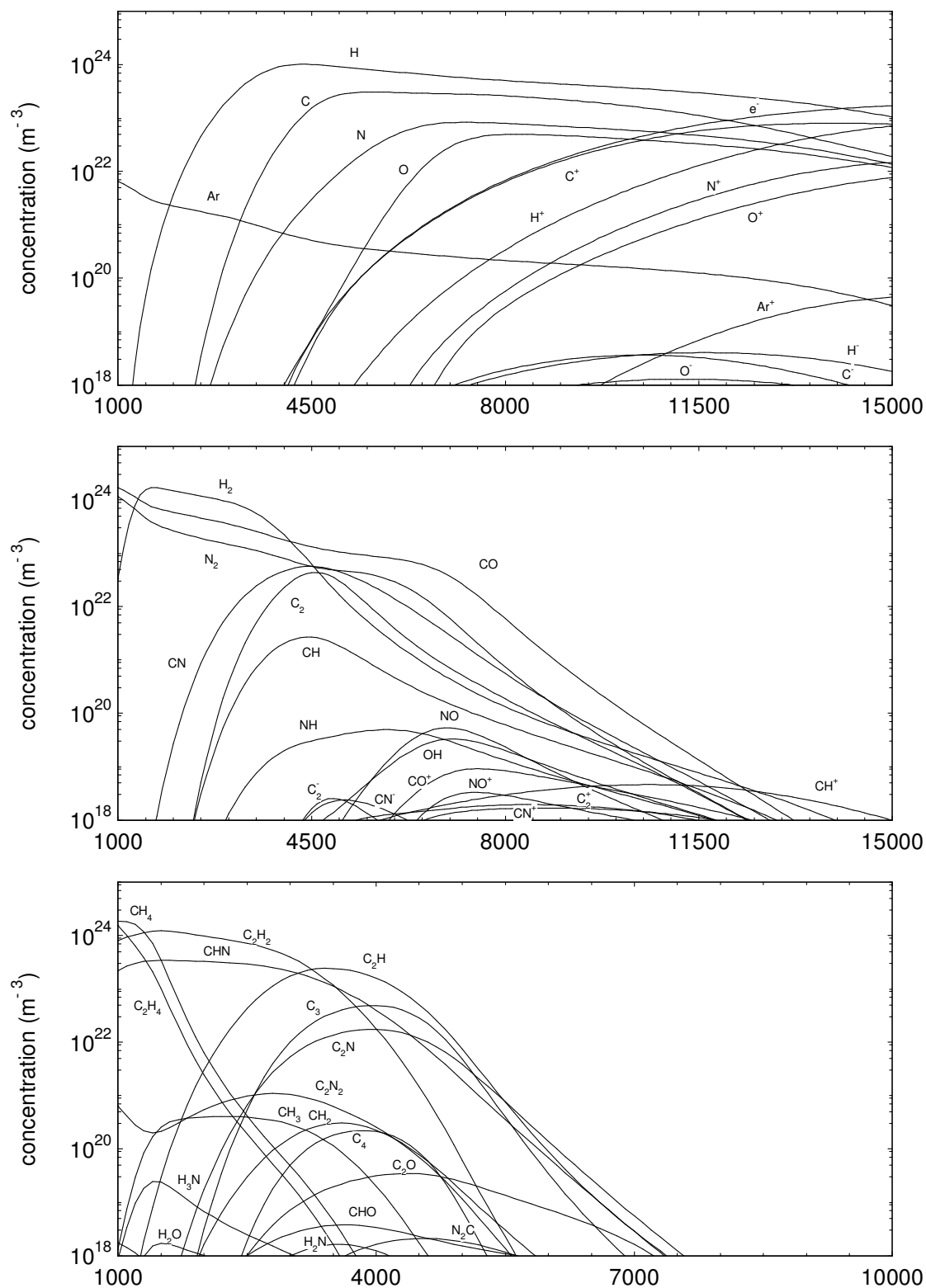


Figure I.22 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans un mélange d'air et de PA6-6 (50% d'air, 50% de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$).

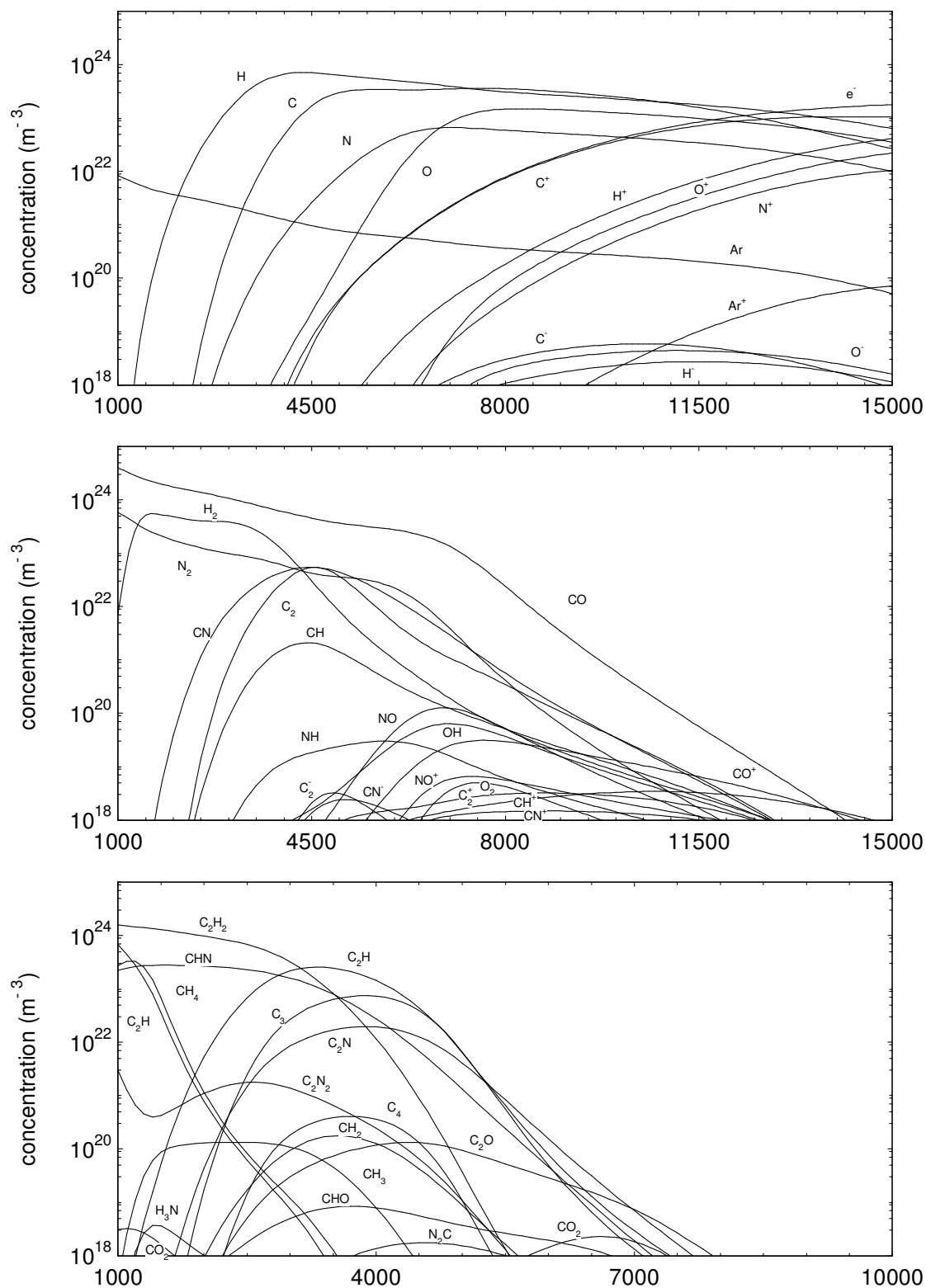


Figure I.23 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans un mélange d'air et de PETP (50% d'air, 50% de $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$).

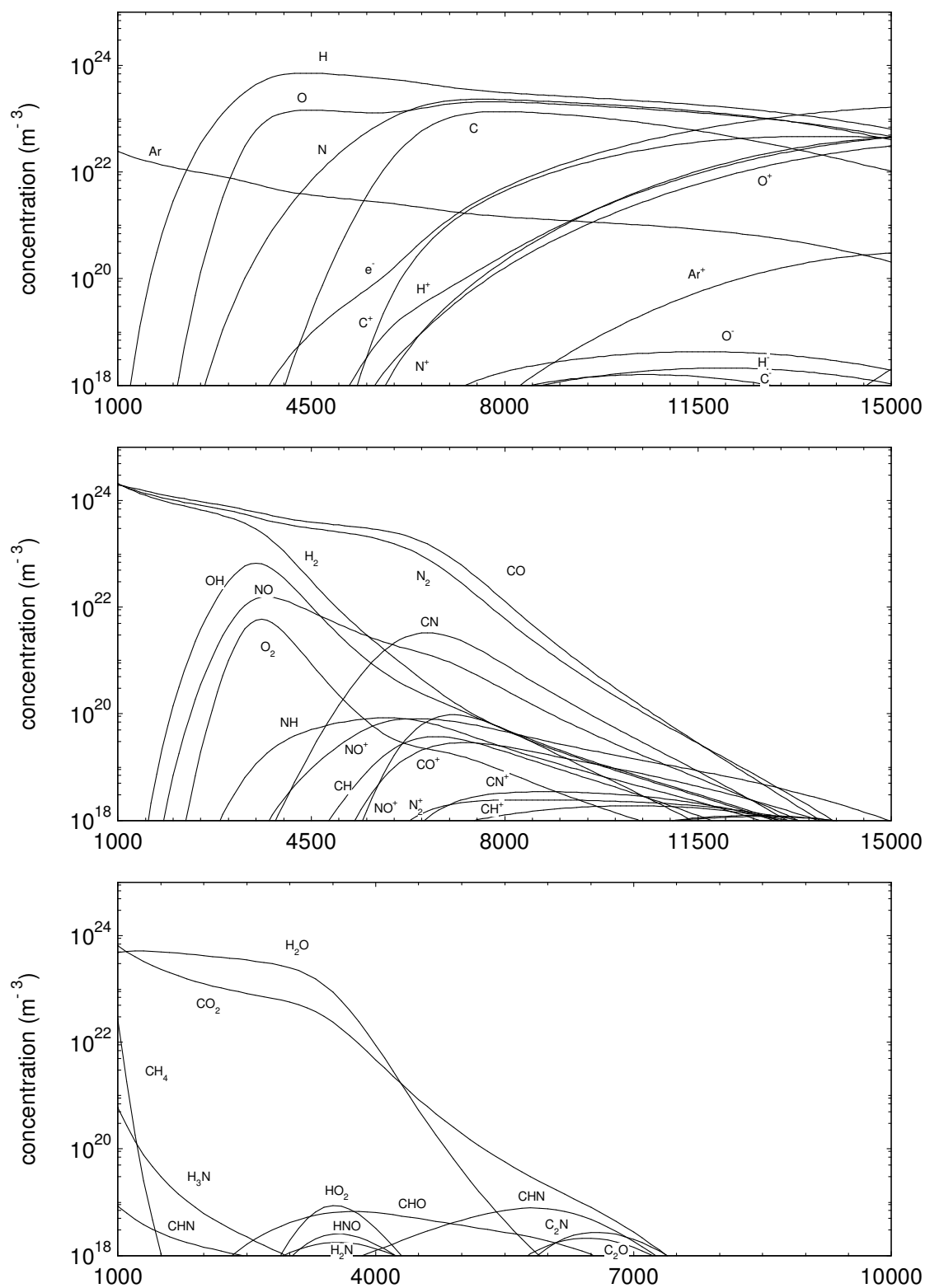


Figure I.24 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans un mélange d'air et de POM (50% d'air, 50% de CH_2O).

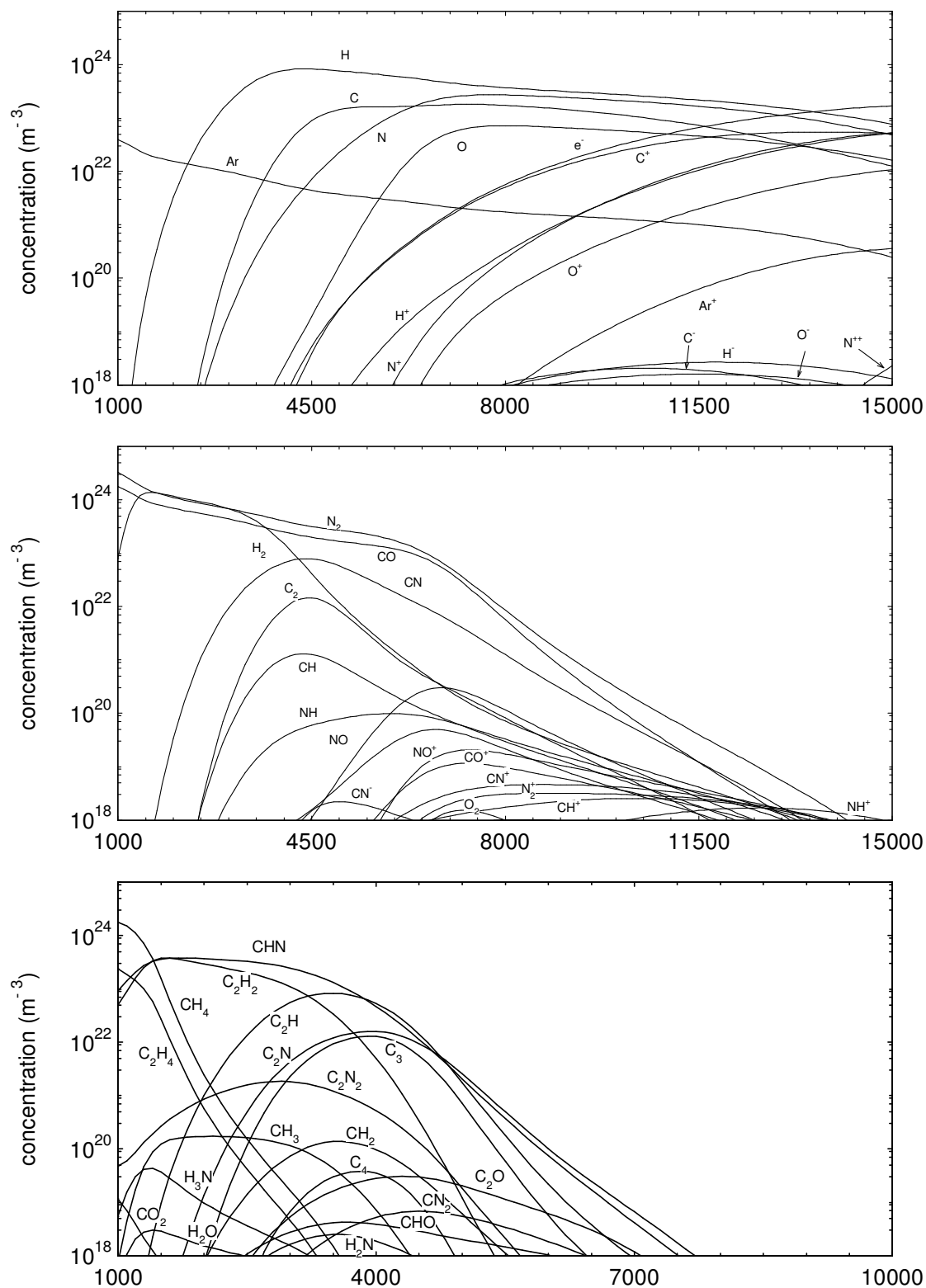


Figure I.25 : Evolution de la concentration des espèces monoatomiques, diatomiques et polyatomiques en fonction de la température (K) à la pression atmosphérique dans un mélange d'air et de PE (50% d'air, 50% de CH_2).

I.6.3. Influence de la pression

Pour étudier l'influence de la pression nous avons calculé l'enthalpie massique et la capacité calorifique massique d'un plasma d'air pur pour différentes pressions (Fig. I.26 et Fig. I.27).

Sur la figure I.27, nous remarquons que les pics se déplacent vers les températures plus élevées lorsque la pression augmente. Ces pics peuvent être associés à des dissociations:

Le premier groupe de pics (2 000 K à 5 000 K) est associé à la dissociation de l'oxygène (Fig. I.28).

Le second groupe de pics (4 000 K à 10 000 K) correspond à la dissociation de l'azote (Fig. I.29).

Le troisième groupe de pics (9 000 K à 15 000 K) est visible seulement pour les basses pressions (1 Torr soit 133,32 Pa., 1 Atm. soit 1.0132 Pa.) dans notre domaine de température. Il est associé à l'ionisation de l'azote atomique N.

Les figures I.28 et I.29 montrent l'évolution de ces dissociations en fonction de la pression.

Nous pouvons expliquer le déplacement des réactions d'ionisation et de dissociation par la loi des gaz parfaits: $P = nkT$. En effet, pour une température donnée, lorsque la pression augmente le nombre de particules par unité de volume n augmente. L'énergie nécessaire pour que les réactions chimiques d'ionisation et de dissociation s'effectuent est plus élevée ($E_{\text{ionisation}} \text{ } \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{ionisation} \\ \text{dissociation} \end{matrix}} \right\}_{\text{des particules}} \approx n * E_{\text{ionisation}} \text{ } \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{ionisation} \\ \text{dissociation} \end{matrix}} \right\}_{\text{de la particule}}$). Par conséquent, ces réactions chimiques s'effectueront à une température plus élevée.

Les réactions chimiques de dissociation et d'ionisation sont endothermiques. Le plasma a donc une enthalpie plus élevée après ces réactions, car ces dernières s'effectuent à plus basse température lorsque la pression est plus faible. L'enthalpie sera donc d'autant plus élevée que la pression sera faible pour une température donnée (Fig. I.26).

La composition chimique varie d'autant plus rapidement avec la température que la pression est basse (Fig. I.28 et I.29). La variation d'enthalpie est par conséquent d'autant plus brusque. Ce qui a pour effet l'augmentation de la capacité calorifique pour les basses pressions (Fig. I.27).

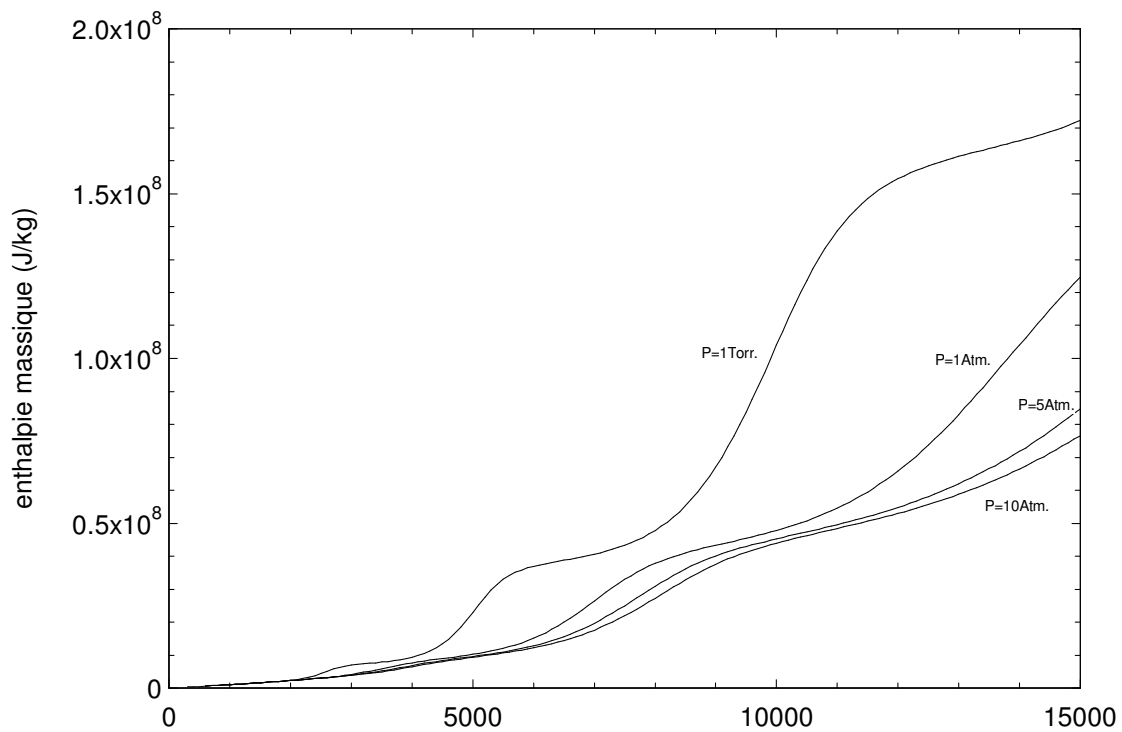


Figure I.26 : Evolution de l'enthalpie massique dans un plasma d'air pur en fonction de la température (K) pour différentes pressions.

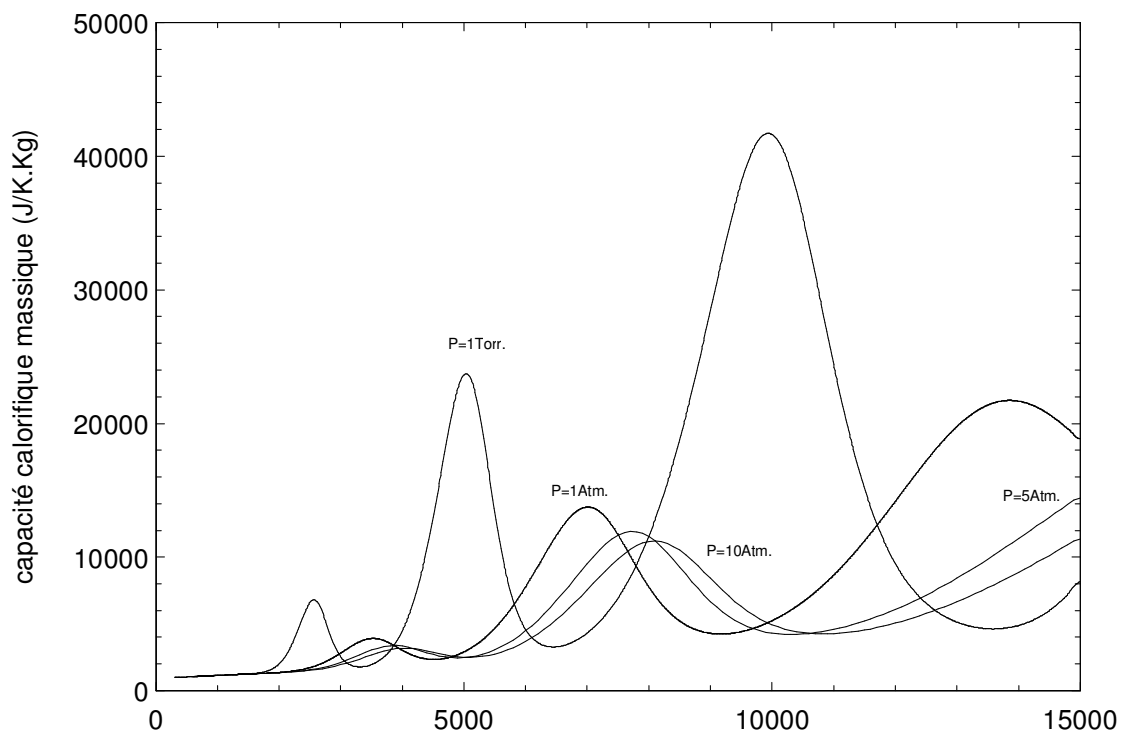


Figure I.27 : Capacité calorifique massique en fonction de la température (K) pour différentes pressions dans un plasma d'air pur.

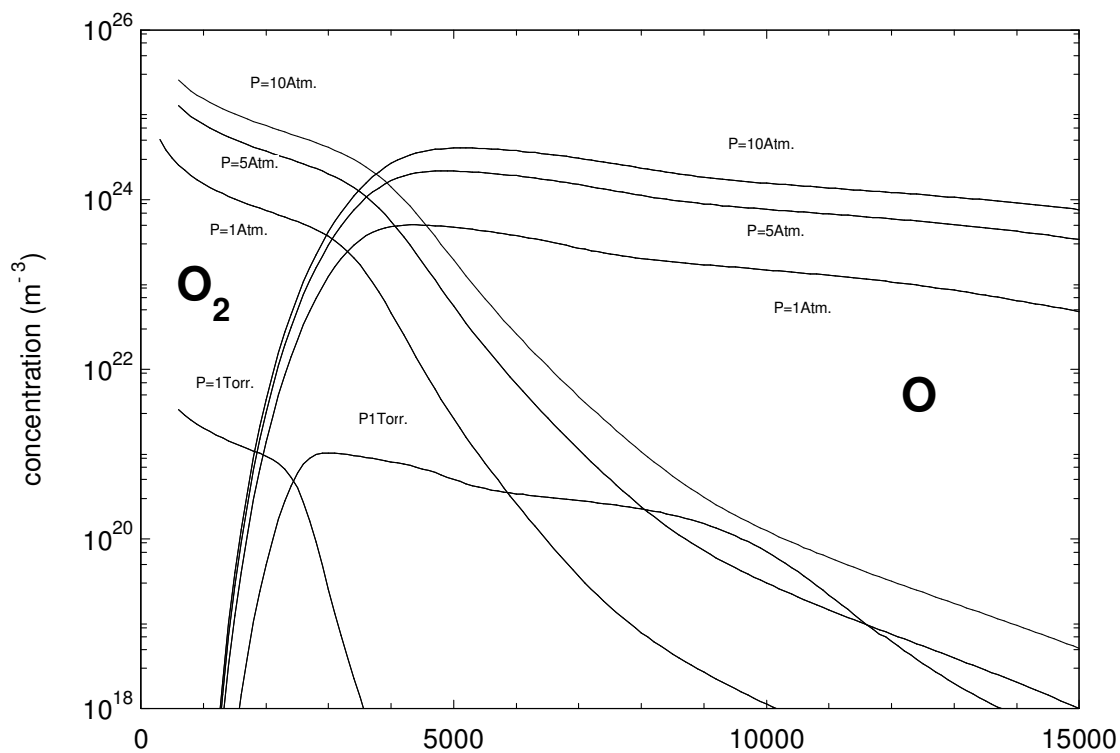


Figure I.28 : Représentation de la dissociation de l'oxygène diatomique O_2 en oxygène atomique O pour différentes valeurs de la pression en fonction de la température (K).

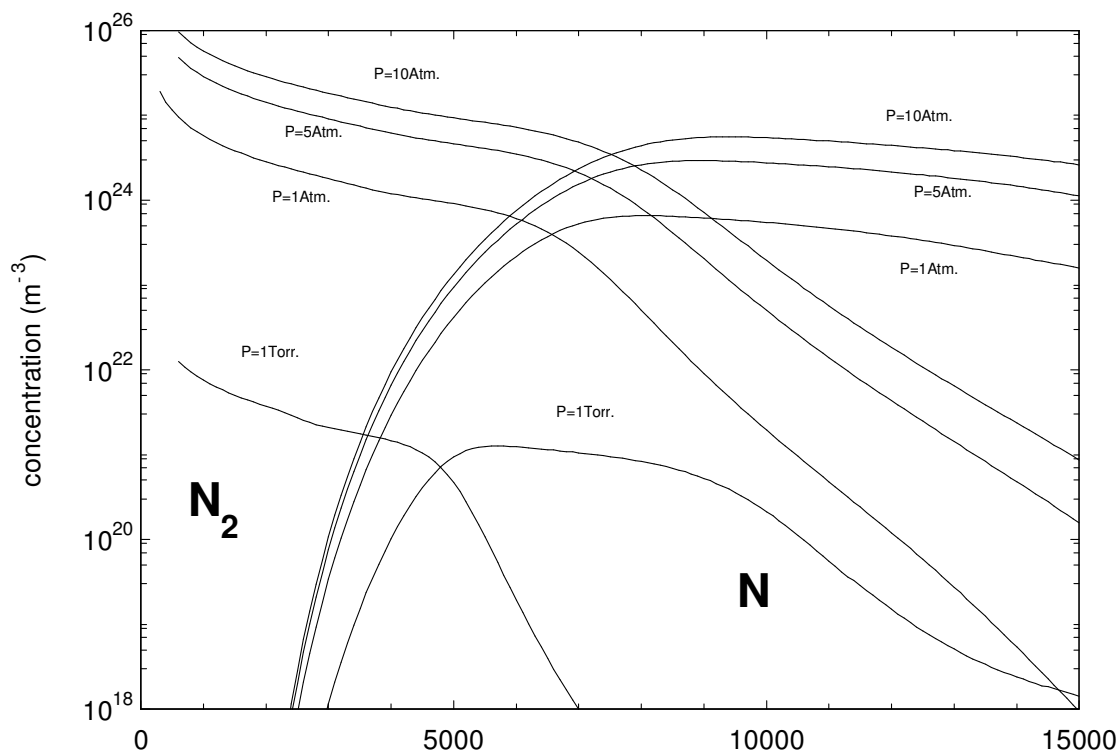


Figure I.29 : Représentation de la dissociation de l'azote diatomique N_2 en azote atomique N pour différentes valeurs de la pression en fonction de la température (K).

CHAPITRE II

CALCUL DES CONCENTRATIONS DANS UN PLASMA THERMIQUE HORS D'EQUILIBRE THERMIQUE

APPLICATION AU MELANGE AR-CO₂

INTRODUCTION

De nombreuses études ont montré que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours vérifiée [Lag-1, Gom-1]. Ce phénomène est rencontré dans les plasmas en interaction avec une paroi, lors de l'introduction de gaz (froid) dans la chambre à plasma, dans le plasma proche des électrodes et dans les arcs électriques en extinction [Bac-1, Cram-1, Kas-1].

Le transfert d'énergie cinétique par collisions s'effectue d'autant mieux que les particules ont des masses voisines. La différence de masse entre les électrons et les particules lourdes permet de supposer que les particules lourdes vont relaxer vers une même énergie cinétique caractérisée par la température de translation et les électrons vers une température de translation plus élevée. Ce déséquilibre thermique dépend de la valeur du champ électrique appliqué et de la nature du plasma.

Chaque température interne (rotation, vibration, excitation électronique atomique, excitation électronique diatomique) va relaxer vers une valeur fixe. Cette valeur peut être égale soit à la température des électrons libres, soit à la température de translation des particules lourdes ou prendre une valeur intermédiaire entre ces deux températures.

Dans ces plasmas les relations de thermodynamique doivent prendre en compte ces déséquilibres thermiques.

L'interaction entre les particules chargées crée un abaissement de l'énergie d'ionisation et de la pression. Les fonctions thermodynamiques totales doivent être corrigées pour prendre en compte cette interaction. Nous établirons la formulation de ces corrections dans l'approximation de Debye-Hückel [Diu-1] pour les plasmas considérés comme ayant plusieurs températures.

Nous nous proposons de formuler les fonctions thermodynamiques permettant le calcul des concentrations et des propriétés thermodynamiques totales dans ce cas.

Ensuite, à partir de l'énergie libre de Gibbs établie pour les plasmas hors d'équilibre thermique nous développerons une méthode numérique basée sur celle de White et al [Whi-1] pour déterminer les concentrations.

Nous étudierons l'influence des températures internes sur les concentrations dans un modèle à deux températures pour les plasmas d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de polyéthylène.

Pour terminer, nous discuterons de l'influence du déséquilibre thermique sur les réactions chimiques dans un plasma de mélange Ar-CO₂ pour différents déséquilibres thermiques.

II.1. MODELE THERMODYNAMIQUE, ENTHALPIE LIBRE DANS LES PLASMAS MULTITEMPERATURES

Chaque degré de liberté : translation, vibration, excitation électronique, rotation peut être considéré comme étant à l'équilibre thermique caractérisé par sa température T_{si} , où s correspond au type de degré de liberté et i l'espèce chimique [Pot-1].

Les sous-systèmes sont considérés sans couplage entre eux. Notons que pour les sous-systèmes quantifiés la distribution suivant les niveaux quantiques est supposée suivre la distribution de Boltzmann avec la température T_{si} .

Chaque sous-système s évolue, par des transformations irréversibles, vers son état le plus probable w_i ce qui correspond à une création d'entropie dS_s^{int} , telle que :

$$\sum_i \sum_s T_{si} dS_s^{\text{int}} > 0 \quad (\text{II.1})$$

En introduisant l'entropie $\frac{\delta Q_{si}}{T_{si}}$ échangée par le sous-système avec son environnement, nous obtenons la relation :

$$\sum_i \sum_s T_{si} (dS_{si}^{\text{int}} + dS_{si}^{\text{ext}}) > \sum_i \sum_s \delta Q_{si} \quad (\text{II.2})$$

Le premier principe de la thermodynamique donne la variation du de l'énergie interne totale :

$$du = \sum_i \sum_s du_{si} \quad (\text{II.3})$$

du_{si} est la variation de l'énergie interne du sous-système s de la particule i :

$$du_{si} = \delta Q_{si} + \delta L_{si} \quad (\text{II.4})$$

où δQ_{si} est l'échange de chaleur, δL_{si} est le travail du sous système s .

Si le sous-système est quantifié l'échange de chaleur se traduit par une redistribution de la population sur les niveaux quantiques et l'échange de travail par une variation des énergies des niveaux quantiques. La somme des travaux est le travail total échangé par le plasma. La relation II.3 conduit à :

$$du - \sum_i \sum_s \delta Q_{si} + PdV = 0 \quad (\text{II.5})$$

En prenant en compte la relation II.1, on obtient :

$$du - \sum_i \sum_s T_{si} (dS_{si}^{\text{int}} + dS_{si}^{\text{ext}}) + PdV < 0 \quad (\text{II.6})$$

L'enthalpie libre totale s'écrit donc :

$$dG = du + VdP + PdV - \sum_i \sum_s \left(s_{si}^{\text{int}} + s_{si}^{\text{ext}} \right) dT_{si} - \sum_i \sum_s \left(ds_{si}^{\text{int}} + ds_{si}^{\text{ext}} \right) T_{si} \quad (\text{II.7})$$

En comparant la relation II.7 avec la relation II.6, on déduit que l'enthalpie libre diminue durant les transformations irréversibles si les températures T_{si} et la pression P sont maintenues constantes :

$$(dG)_{T_{si}, P} < 0 \quad (\text{II.8})$$

Lorsque l'équilibre est atteint les sous-systèmes n'ont aucun échange de travail ou de chaleur entre eux. Ainsi, l'énergie libre F s'écrit :

$$F = \sum_i \sum_s F_{si} \quad (\text{II.9})$$

où F_{si} est l'énergie libre du sous-système s de l'espèce i . Cependant nous verrons au paragraphe suivant que l'énergie libre F doit être corrigée de l'abaissement produit par l'interaction coulombienne entre les particules chargées.

En introduisant la fonction de partition z_{si} du sous-système si , on obtient :

$$F = \sum_i \sum_s -kT_{si} N_i \ln(z_{si}) + N_i e_i^o \quad (\text{II.10})$$

Cette dernière relation ne prend pas en compte l'indiscernabilité des particules de l'espèce i , par conséquent :

$$F = \sum_i -kT_{tri} N_i \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) - kT_{tri} N_i + N_i e_i^o - \sum_s kT_{si} N_i \ln(z_{si}) \quad (\text{II.11})$$

D'où la fonction de partition totale d'un mélange de gaz parfaits hors d'équilibre thermique :

$$Z_{\text{tot}} = e^{\frac{-\sum_i N_i e_i^o}{kT_{tri}}} \prod_i \frac{(z_{\text{int}} z_{tr})_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{II.12})$$

De la relation (eq. II.11), nous déduisons la formulation de l'enthalpie libre :

$$G = \sum_i n_i \left(-R T_{tri} \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) - \sum_s R T_{si} \ln(z_{si}) + e_i^o \right) \quad (\text{II.13})$$

Par analogie avec le développement réalisé à l'équilibre thermique au chapitre I, nous définissons le potentiel chimique spécifique μ_i par la relation :

$$\mu_i = -R T_{tr i} \ln\left(\frac{z_{tr i}}{N_i}\right) - \sum_s R T_{s i} \ln(z_{s i}) + e_i^o \quad (\text{II.14})$$

Comme au chapitre I, nous devons exprimer le potentiel chimique μ_i (pression partielle P_i) en fonction du potentiel chimique μ_i^o exprimer (pression de référence P^o). Pour cela nous utilisons la relation de Gibbs-Duhem :

$$VdP - \sum_i \sum_s (s_{s i}^{\text{int}} + s_{s i}^{\text{ext}}) dT_{s i} - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.15})$$

Si les températures internes et externes sont fixées et en utilisant la loi de Dalton, on déduit de cette relation la formule :

$$RT_{tr i} dn_i = n_i d\mu_i \quad (\text{II.16})$$

En intégrant entre deux états 0 et 1, on déduit facilement le potentiel chimique μ_i de l'état 1 en fonction du potentiel chimique μ_i^o de l'état 0.

$$\mu_i - \mu_i^o = RT_{tr i} \ln\left(\frac{n_i^1}{n_i^0}\right) \quad (\text{II.17})$$

En introduisant les pressions partielles on trouve :

$$\mu_i - \mu_i^o = RT_{tr i} \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad (\text{II.18})$$

Finalement l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N \left(n_i \mu_i^o + n_i RT_{tr i} \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \right) \quad (\text{II.19})$$

Pour retrouver une formulation similaire à celle utilisée dans la méthode numérique de White et al [Whi-1], utilisée au chapitre I (§ I.5.4.), nous exprimons les pressions partielles en fonction des températures de translation. Nous obtenons finalement pour l'énergie libre de Gibbs la formule :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^o + RT_{tr i} \ln\left(\frac{n_i T_{tr i}}{\sum_{i=1}^N n_i T_{tr i}}\right) + RT_{tr i} \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \right) \quad (\text{II.20})$$

où P est la pression totale du plasma.

Les seules inconnues de la relation II.20 sont les potentiels chimiques μ_i^0 et les densités n_i . Les déséquilibres thermiques seront fixés par l'opérateur. Les potentiels chimiques sont déterminés à partir des fonctions de partitions (eq. II.14). D'après la relation II.1, les densités n_i , à l'équilibre chimique, sont celles pour lesquelles G est minimum.

II.2. CORRECTION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES TOTALES ; APPROXIMATION DE DEBYE-HÜCKEL

Un ion de charge q attire dans son voisinage les ions de charge opposée et repousse les ions de même signe. Il se crée autour de cet ion un nuage électronique à symétrie sphérique en moyenne. Ce nuage peut être assimilé à une distribution continue de charge, de densité volumique moyenne de charges $\rho(r)$. L'ion central et son nuage créent le potentiel électrostatique moyen $\vartheta(r)$.

Le potentiel d'interaction agit sur des distances supérieures à la distance moyenne séparant deux particules chargées. La probabilité de trouver un ion i où un électron d'énergie $q_i \vartheta(r)$ au point \vec{r} est proportionnelle à $e^{-q_i \vartheta(r)/kT_{tri}}$. Nous remarquons que la probabilité de trouver un électron autour d'un ion positif est supérieure à celle de trouver un ion négatif :

$$\left(n_i e^{-q_i \vartheta(r)/kT_{tri}} \right)_{i \neq e-} < n_{e-} e^{-q_{e-} \vartheta(r)/kT_{tre-}} \quad \text{et} \quad n_i \leq n_{e-}, T_{tri} < T_{tre-} \quad (\text{II.21})$$

La densité moyenne de charges au point $M(\vec{r})$ est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N q_i n_i e^{-q_i \vartheta(r)/kT_{tri}} \quad (\text{II.22})$$

L'énergie d'interaction est faible devant celle d'agitation thermique kT_{tri} (approximation de Debye et Hückel). On développe les exponentielles de l'équation II.22 à l'ordre 1 et en prenant en compte la neutralité électrique du plasma, nous obtenons :

$$\rho(r) \approx -\vartheta(\vec{r}) \sum \frac{q_i^2 n_i}{kT_{tri}} \quad (\text{II.23})$$

En résolvant l'équation de Poisson, $\Delta \vartheta(r) + \frac{\rho(r)}{\epsilon_o} = 0$, nous obtenons :

$$\vartheta(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_o r} e^{-r/l_d} \quad (\text{II.24})$$

avec l_d la longueur de Debye :

$$l_d = \left(\frac{1}{\epsilon_o k} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 n_i}{T_{tri}} \right)^{-1/2} \quad (\text{II.25})$$

Nous pouvons calculer la valeur moyenne \bar{v}_i du potentiel électrostatique produit par tous les ions sur l'ion i . Pour calculer, ce potentiel moyen, nous devons retirer à $\vartheta(r)$ la contribution de l'ion i lui même :

$$\bar{v}_i = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\vartheta(r) - \frac{q_i}{4\pi \epsilon_o r} \right) \quad (\text{II.26})$$

Soit :

$$\bar{v}_i = -\frac{q_i}{4\pi \epsilon_o l_d} \quad (\text{II.27})$$

On en déduit la valeur moyenne de l'énergie d'interaction coulombienne :

$$\bar{\vartheta} = -\frac{V}{8\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (\text{II.28})$$

Cette énergie coulombienne correspond à l'abaissement de l'énergie interne ΔE . En fixant les rapports de températures par rapport à une température T donnée, $\theta_i = \frac{T_{tri}}{T}$, on détermine la correction ΔF_c de la fonction d'Helmoltz :

$$\Delta F_c = T \int -\frac{\Delta E}{T^2} \quad (\text{II.29})$$

$$\text{soit : } \Delta F_c = -\frac{V}{12\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (\text{II.30})$$

Ce qui donne pour la correction de pression :

$$\Delta P = -\left(\frac{\partial \Delta F_c}{\partial V} \right)_{P, T_{tri}, N_i} \quad (\text{II.31})$$

$$\text{soit : } \Delta P = -\frac{1}{24\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (\text{II.32})$$

A partir de ΔF_c et ΔP , on détermine les corrections de l'enthalpie libre ΔG_c et de l'enthalpie ΔH_c :

$$\Delta G_c = -\frac{V}{8\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (\text{II.33})$$

$$\Delta H_c = -\frac{V}{6\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N q_i^2 n_i \quad (\text{II.34})$$

Pour la correction d'entropie ΔS_c , on utilise la diminution de l'abaissement de l'énergie interne spécifique soit : $\Delta E_i = -\frac{V q_i}{4\pi \epsilon_o l_d} \sum_{j \neq i} q_j n_j$. En procédant de la même manière que pour ΔF_c , on détermine l'abaissement de la fonction d'Helmoltz spécifique, ΔF_i puis celui de l'entropie spécifique Δs_i . Finalement, on calcule pour l'entropie $\Delta S_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N n_i \Delta s_i$, soit :

$$\Delta S_c = -\frac{V}{24\pi \epsilon_o l_d} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 n_i}{T_{tri}} \quad (\text{II.35})$$

Naturellement, à l'équilibre thermique, nous retrouvons les corrections utilisées au chapitre I. L'électron périphérique d'une particule de nombre de charge ζ_i est plongé dans un potentiel électrostatique égale à $-\frac{\zeta_i - 1}{4\pi \epsilon_o l_d} e$, la diminution ΔE_i de l'énergie d'ionisation s'écrit alors :

$$\Delta E_i = -\frac{r+1}{4\pi \epsilon_o l_d} e^2 \quad (\text{II.36})$$

où r est le degré d'ionisation de la particule i .

En ce qui concerne la correction de la pression d'autres auteurs [Aub-1, Bon-1] proposent une formulation différente :

$$\Delta P' = -\frac{k T_{tre-}}{24\pi l_d^3} \quad (\text{II.37})$$

avec pour la longueur de Debye :

$$l_d' = \left(\frac{e^2}{\epsilon_o k T_{e-}} \sum_{i=1}^N \zeta_i^2 n_i \right)^{-1/2} \quad (\text{II.38})$$

Déséquilibre e $\theta = T_{tri}/T_{tre-}$	Température T_{tri} (K)	Longueur de Debye (10^{-8} m.)		Terme correctif de la pression (Pa)	
		l_d	l_d'	ΔP	$\Delta P'$
<u>$\theta=1.5$</u>	10 000	1.30	1.18	- 994	- 1 089
	5 000	2.45	2.24	- 87	- 95
<u>$\theta=2$</u>	10 000	1.19	1.03	- 1 444	- 1 667
	5 000	4.47	3.87	- 14	- 16
<u>$\theta=3$</u>	5 000	0.95	0.78	1 579	1 934

Tableau II.1. : Longueur de Debye et correction de pression dans un mélange d'Ar-CO₂ (50% Ar, 50% CO₂) à la pression de 1 Atm (101 325 Pa) pour différents déséquilibres de températures et avec l'hypothèse : $T_{ex} = T_{vib} = T_{tre-}$; $T_{rot} = T_{trh}$.

Le tableau II.1 montre que les corrections de pression, en valeur absolue, sont supérieures avec cette dernière formulation mais du même ordre de grandeur.

II.3. ESPECES MONOATOMIQUES

II.3.1. Fonction de partition

La fonction de partition des espèces monoatomiques est le produit de deux fonctions : la fonction de partition de translation et la fonction de partition interne.

Nous supposons que les vitesses de chaque espèce i suivent la distribution de Maxwell-Boltzmann à la température de translation T_{tri} . Nous pouvons écrire les fonctions de partition de translation en fonction de la quantité de mouvement :

$$z_{tri} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2\pi m_i k T_{tri}}} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \quad (\text{II.39})$$

Soit, après intégration :

$$z_{tri} = V \left(\frac{2\pi m_i k T_{tri}}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{II.40})$$

En prenant en compte la loi de Dalton, nous obtenons :

$$z_{tri} = \frac{N_i R T_{tri}}{P^o} \left(\frac{2\pi m_i k T_{tri}}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{II.41})$$

La fonction de partition interne s'écrit comme à l'équilibre :

$$z_{int i} = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{k T_{exat i}}} \quad (\text{II.42})$$

Nous complétons cette fonction par un terme correctif hydrogénoïde (cf. § I.2.2.) :

$$z_{int i} = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{k T_{exat i}}} + \sum_{n=9}^{\infty} 2n^2 p c e^{-\frac{E_n}{k T_{exat i}}} \quad (\text{II.43})$$

Cette série diverge, nous limitons la sommation aux états n pour lesquels l'énergie E_n est inférieure à l'énergie d'ionisation corrigée de son abaissement ΔE_i produit par l'ensemble des espèces chargées.

II.3.2 Propriétés thermodynamiques spécifiques

Les propriétés thermodynamiques sont la somme de deux contributions, interne et translationnelle [Hir-1].

Dans ce cas, on obtient :

$$\mu_i^o = -RT_{tri} \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) - RT_{exat i} \ln z_{inti} + e_i^o \text{ pour le potentiel chimique.} \quad (\text{II.44})$$

$$h_i^o = RT_{tri}^2 \frac{\partial \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right)}{\partial T_{tri}} + RT_{exat i}^2 \frac{\partial \ln z_{inti}}{\partial T_{exat i}} + e_i^o$$

$$\text{soit : } h_i^o = RT_{exat i}^2 \frac{\partial \ln z_{inti}}{\partial T_{exat i}} + \frac{5}{2} RT_{tri} + e_i^o \text{ pour l'enthalpie.} \quad (\text{II.45})$$

$$s_i^o = R \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) + R \ln z_{inti} + RT_{exat i} \frac{\partial \ln z_{inti}}{\partial T_{exat i}} + R T_{tri} \frac{\partial \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right)}{\partial T_{tri}} \text{ pour l'entropie.} \quad (\text{II.46})$$

La figure II.1 montre la contribution des propriétés thermodynamiques internes (translation et excitation électronique) aux propriétés thermodynamiques totales.

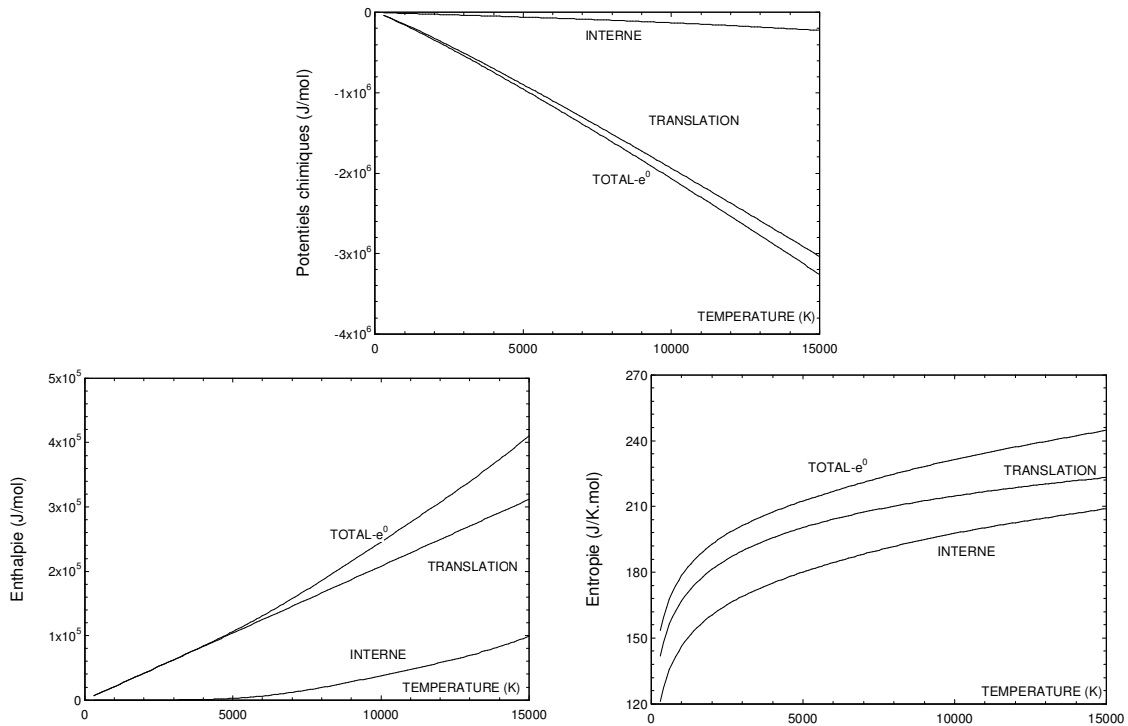


Figure II.1 : Contribution, à l'E.T.C. des propriétés thermodynamiques internes (translation et excitation électronique) aux propriétés thermodynamiques totales de l'azote atomique dans un mélange pur de N₂.

II.4. ESPECES DIATOMIQUES

II.4.1 Fonction de partition

Au chapitre I nous avons vu que les niveaux de rotation de vibration et les états quantiques électroniques étaient fortement couplés. Pour prendre en compte ces couplages nous avons calculé la fonction de partition interne à l'aide du modèle du rotateur sphérique vibrant (Cf. § I.3.) :

$$z_{\text{int}} = \sum_e g_e e^{-h c T_e / k T_{\text{ex}}} \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}(e)} e^{-h c G_e(v) / k T_{\text{vib}}} \sum_{J=0}^{j_{\text{max}}(v)} \frac{(2J+1)}{\sigma} e^{-h c F_v(J) / k T_{\text{rot}}} \quad (\text{II.48})$$

Pour écrire cette fonction de partition nous avons dû supposer que tous les niveaux d'un même type (rotation, vibration, excitation) suivaient la distribution de Boltzmann avec la température correspondante (rotation, vibration, excitation).

Pour le calcul numérique de la composition nous aurons besoin des potentiels chimiques de rotation, de vibration et d'excitation électronique, ce qui nous impose de découpler artificiellement les niveaux de rotation, de vibration et d'excitation électronique. Pour cela, nous supposons que l'hamiltonien de la molécule diatomique se décompose en une somme d'hamiltoniens indépendants relatifs à la rotation, à la vibration, à la translation et à l'excitation électronique [Hir-1]. Nous pouvons ainsi écrire le potentiel chimique comme la somme de quatre potentiels chimiques :

$$\mu^o = \mu^{tr} + \mu^{ex} + \mu^{vib} + \mu^{rot} + e^o$$

avec μ^{tr} le potentiel chimique de translation,

μ^{ex} le potentiel chimique d'excitation,

μ^{vib} le potentiel chimique de vibration,

μ^{rot} le potentiel chimique de rotation.

Ce potentiel s'écrit en fonction des différentes fonctions de partitions :

$$\mu^o = -RT_{tr} \ln \frac{z_{tr}}{N} - RT_{ex} \ln z_{ex} - RT_{vib} \ln z_{vib} - RT_{rot} \ln z_{rot} + e^o \quad (\text{II.47})$$

avec z_{tr} la fonction de partition de translation,

z_{ex} la fonction de partition d'excitation,

z_{vib} la fonction de partition de vibration,

z_{rot} la fonction de partition de rotation.

La formulation de la fonction de partition de translation, z_{tr} , est identique à celle des particules monoatomiques (eq. II.39).

II.4.1.1. Calcul de la fonction de partition interne avec un rotateur sphérique vibrant modifié

Pour déterminer les valeurs du potentiel chimique, nous devons calculer les fonctions de partition de rotation, de vibration et d'excitation électronique.

Pour cela nous avons séparé artificiellement (Fig.II.2) les énergies d'excitation électronique, de rotation, de vibration en supposant que :

- l'énergie de rotation prépondérante est celle du niveau de vibration $v = 0$ de l'état électronique fondamentale.
- l'énergie de vibration prépondérante est celle du niveau électronique fondamental.

La figure II.2. représente les différents niveaux pris en compte pour CN.

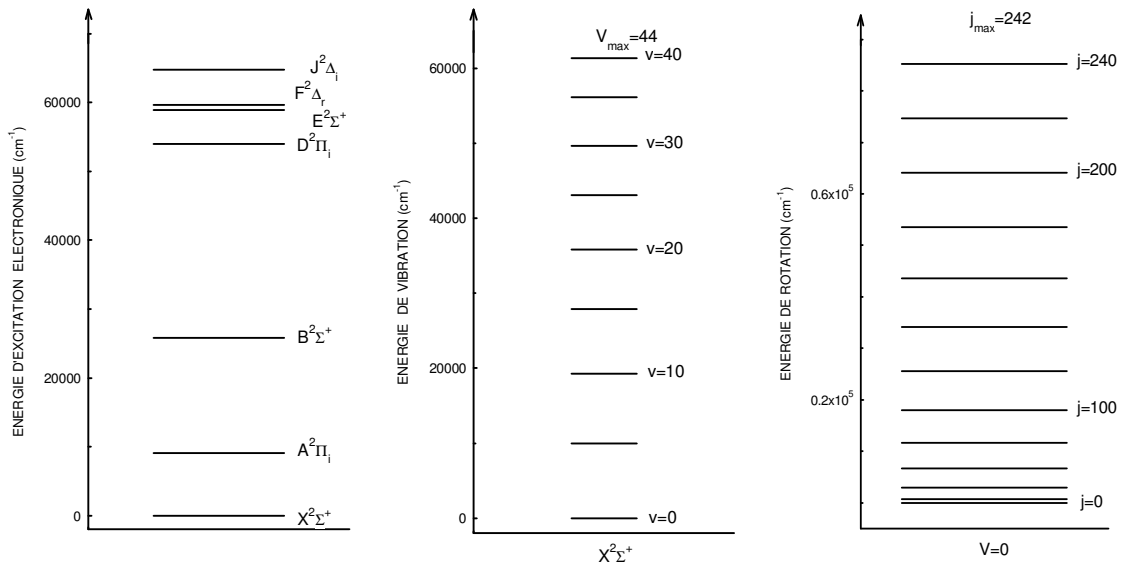


Figure II.2 : Représentation des niveaux d'énergie pris en compte dans le calcul de la fonction de partition de CN avec le rotateur sphérique vibrant modifié (successivement : excitation électronique, vibration, rotation).

La fonction de partition modifiée s'écrit donc :

$$z_{\text{int}} = \left(\sum_e g_e e^{-h c T_e / k T_{\text{ex}}} \right) \left(\sum_{v=0}^{v_{\text{max}}(1)} e^{-h c G_1(v) / k T_{\text{vib}}} \right) \left(\sum_{J=0}^{J_{\text{max}}(0)} \frac{(2J+1)}{\sigma} e^{-h c F_0(J) / k T_{\text{rot}}} \right) \quad (\text{II.49})$$

avec :

- $\left(\sum_e g_e e^{-h c T_e / k T_{\text{ex}}} \right)$ la fonction de partition d'excitation électronique,
- $\left(\sum_{v=0}^{v_{\text{max}}(e=1)} e^{-h c G_1(v) / k T_{\text{vib}}} \right)$ la fonction de partition de vibration,
- $\left(\sum_{J=0}^{J_{\text{max}}(v=0, e=1)} \frac{(2J+1)}{\sigma} e^{-h c F_{v=0}(J) / k T_{\text{rot}}} \right)$ la fonction de partition de rotation.

Tous les termes $T_e, G_1(\nu), F_v(J)$ sont calculés à partir des constantes spectroscopiques ($T_e, \omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, B_e, \alpha_e, r_e$). Leurs formulations sont données dans le chapitre I (cf. § I.3.2.).

Les nombres quantiques maxima sont ceux déterminés par la méthode décrite au chapitre I. Leurs valeurs sont données dans le tableau II.2 pour les différentes espèces diatomiques considérées dans nos calculs.

Corps	$\nu_{max}(I)$	$j_{max}(0)$	Corps	$\nu_{max}(I)$	$j_{max}(0)$	Corps	$\nu_{max}(I)$	$j_{max}(0)$
C₂	40	220	CO⁺	45	245	NO	40	233
C₂⁺	33	232	H₂	14	34	NO⁺	74	278
C₂⁻	63	241	H₂⁺	17	27	NO⁻	41	221
CH	17	59	H₂⁻	8	23	O₂	38	212
CH⁺	22	66	N₂	50	253	O₂⁺	51	237
CN	44	241	N₂⁺	55	259	O₂⁻	46	185
CN⁻	59	263	N₂⁻	57	224	OH	16	53
CN⁺	25	194	NH	14	55	OH⁺	20	66
CO	69	286	NH⁺	18	60	OH⁻	22	61

Tableau II.2 : Nombres quantiques maxima de vibration ν_{max} et de rotation j_{max} pour les différentes espèces chimiques prises en compte dans nos calculs.

II.4.1.2. Calcul de la fonction de partition interne avec un rotateur rigide

Une autre méthode de calcul des fonctions de partition internes, parfois utilisée [Koa-1], est celle du rotateur rigide.

Dans ce modèle l'énergie de rotation est indépendante des niveaux de vibration. Elle est donnée par:

$$F_e(J) = B(e)J(J+1) \quad (II.50)$$

avec $B(e) = B_e - \frac{\alpha_e}{2}$

La fonction de partition de rotation s'écrit :

$$z_{rot}(e) = \frac{1}{\sigma} \sum_J (2J+1) e^{-\frac{hc B(e) J(J+1)}{k T_{rot}}}$$

Cette fonction de partition ne dépend que de l'état électronique e . Dans les plasmas, la température de rotation est suffisamment élevée pour que l'on puisse assimiler la sommation sur J à une intégration :

$$z_{rot}(e) = \frac{1}{\sigma} \int_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) e^{-\frac{hc B(e) J(J+1)}{k T_{rot}}} dJ$$

Nous obtenons alors pour la fonction de partition de rotation la formule simple :

$$z_{rot}(e) = \frac{kT_{rot}}{hcB(e)\sigma} \quad (II.51)$$

Si l'énergie de vibration nulle $G_{0e}(0)$ est prise comme référence (Fig. I.5.), la fonction de partition pour l'état quantique électronique s'écrit :

$$z_{vib}(e) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hc\omega_0(e)v}{T_{vib}}}$$

en appliquant les propriétés sur les séries :

$$z_{vib}(e) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega_0(e)}{kT_{vib}}}} \quad (II.52)$$

Finalement la fonction de partition interne avec le rotateur rigide complet s'écrit:

$$z_{int} = \sum_e \left(g_e e^{-\frac{hcT_e}{kT_{ex}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega_0(e)}{kT_{vib}}}} \frac{kT_{rot}}{hcB(e)\sigma} \right) \quad (II.53)$$

Nous devons comme dans le cas précédant découpler les niveaux de rotation, vibration et d'excitation électronique. Pour cela nous supposons que seul le premier état d'excitation électronique contribue majoritairement au calcul des fonctions de partition de vibration et de rotation. La fonction de partition avec le rotateur rigide modifié s'écrit alors :

$$z_{int} = \left(\sum_e g_e e^{-\frac{hcT_e}{kT_{ex}}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega_0(e=1)}{kT_{vib}}}} \right) \left(\frac{kT_{rot}}{hcB(e=1)\sigma} \right) \quad (II.54)$$

avec :

- $z_{ex} = \left(\sum_e g_e e^{-\frac{hcT_e}{kT_{ex}}} \right)$ la fonction de partition d'excitation électronique,
- $z_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega_0(e=1)}{kT_{vib}}}}$ la fonction de partition de vibration,
- $z_{rot} = \frac{kT_{rot}}{hcB(e=1)\sigma}$ la fonction de partition de rotation.

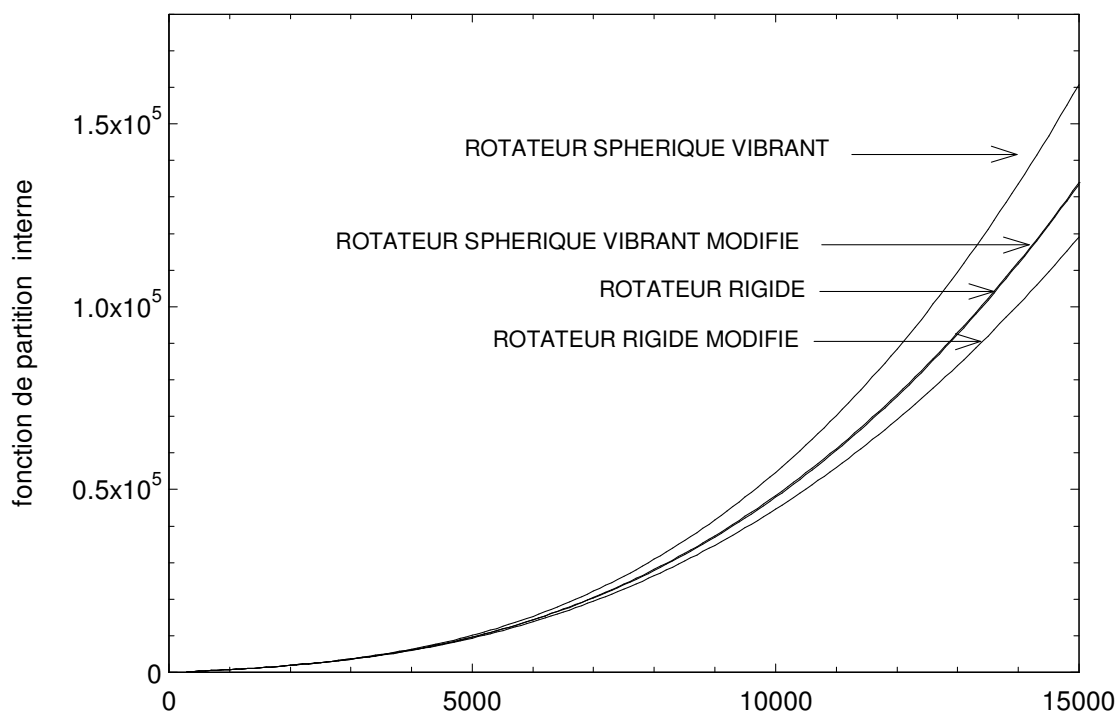


Figure II.3 : Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de calculs de la fonction de partition interne (eq. II.48, II.49, II.53 , II.54) de CN.

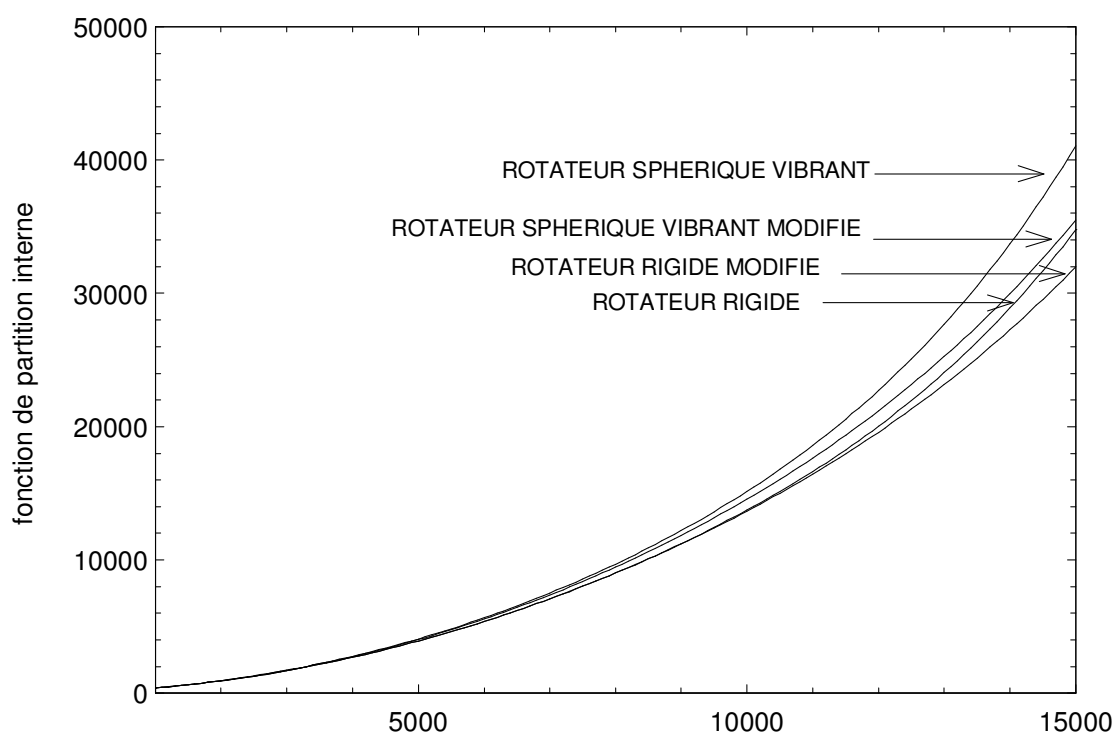


Figure II.4 : Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de calculs de la fonction de partition interne (eq. II.48, II.49, II.53 , II.54) de CO.

Les figures II.3 et II.4 montrent que les quatre modèles de calcul de la fonction de partition sont en bon accord aux températures basses ($T \leq 5\,000\text{K}$). Entre les deux méthodes modifiées, le modèle du rotateur sphérique vibrant modifié est le plus proche du modèle le plus précis (rotateur sphérique vibrant, eq. II. 48). Des calculs similaires sur les autres espèces chimiques présentes dans les plasmas étudiés montrent les mêmes propriétés.

Nous avons calculé le potentiel chimique interne $\mu_{\text{int}} = -RT \ln z_{\text{int}}$ et le potentiel chimique total $\mu_{\text{tot}} - e^0$ dans le cas de CO et CN avec le modèle du rotateur sphérique vibrant et avec le modèle du rotateur sphérique vibrant modifié.

Température (K)	rotateur sphérique vibrant		rotateur sphérique vibrant modifié	
	μ_{int}	$\mu_{\text{tot}} - e^0$	μ_{int}	$\mu_{\text{tot}} - e^0$
1 000	-55 363	-20 912	-55 359	-20 922
5 000	-383 143	-1 319 562	-381 554	1 318 149
10 000	-907 117	-2 923 290	-896 047	-2 913 315
15 000	-149 504	-4 645 716	-147 182	-4 624 143

Tableau II.3 : Comparaison entre les valeurs des potentiels chimiques internes μ_{int} et totaux $\mu_{\text{tot}} - e^0$ (J/mol) en fonction de la température pour la molécule CN à l'E.T.L.

Température (K)	rotateur sphérique vibrant		rotateur sphérique vibrant modifié	
	μ_{int}	$\mu_{\text{tot}} - e^0$	μ_{int}	$\mu_{\text{tot}} - e^0$
1 000	-49 398	-204 074	-49 394	-204 180
5 000	-345 504	-1 286 154	-345 016	-1 286 214
10 000	-800 237	-2 825 614	-796 982	-2 823 454
15 000	-1 324 928	-4 489 415	-1 306 691	-4 472 819

Tableau II.4 : Comparaison entre les valeurs des potentiels chimiques internes μ_{int} et totaux $\mu_{\text{tot}} - e^0$ (J/mol) en fonction de la température pour la molécule CO à l'E.T.L.

A partir des tableaux II.3 et II.4 on montre que l'erreur totale commise par l'emploi d'une fonction de partition modifiée sur la valeur du potentiel chimique total est inférieure à 5‰ alors que l'erreur commise sur le potentiel chimique interne est d'environ 2‰. Ceci s'explique par la forte contribution du potentiel chimique de translation au potentiel chimique total (Fig II.5 et II.6).

Sur les figures II.5 et II.6, on constate l'importante contribution du potentiel chimique de rotation au potentiel chimique interne.

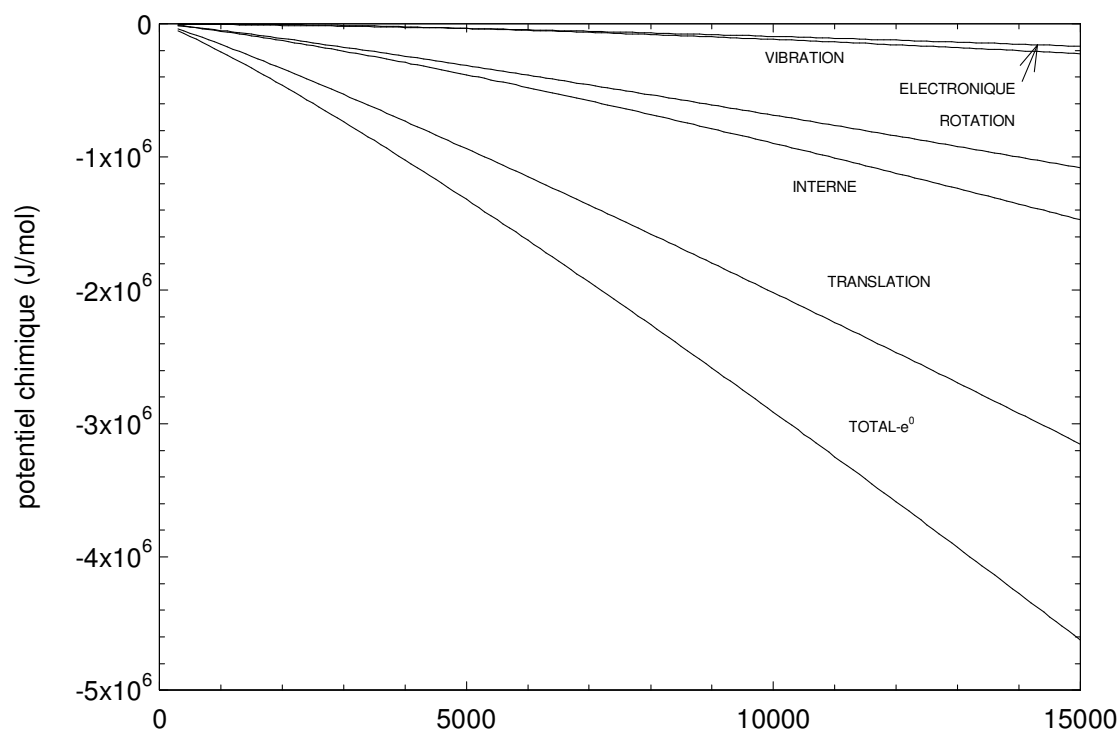


Figure II.5 : Contribution des différents potentiels chimiques pour la molécule CN.

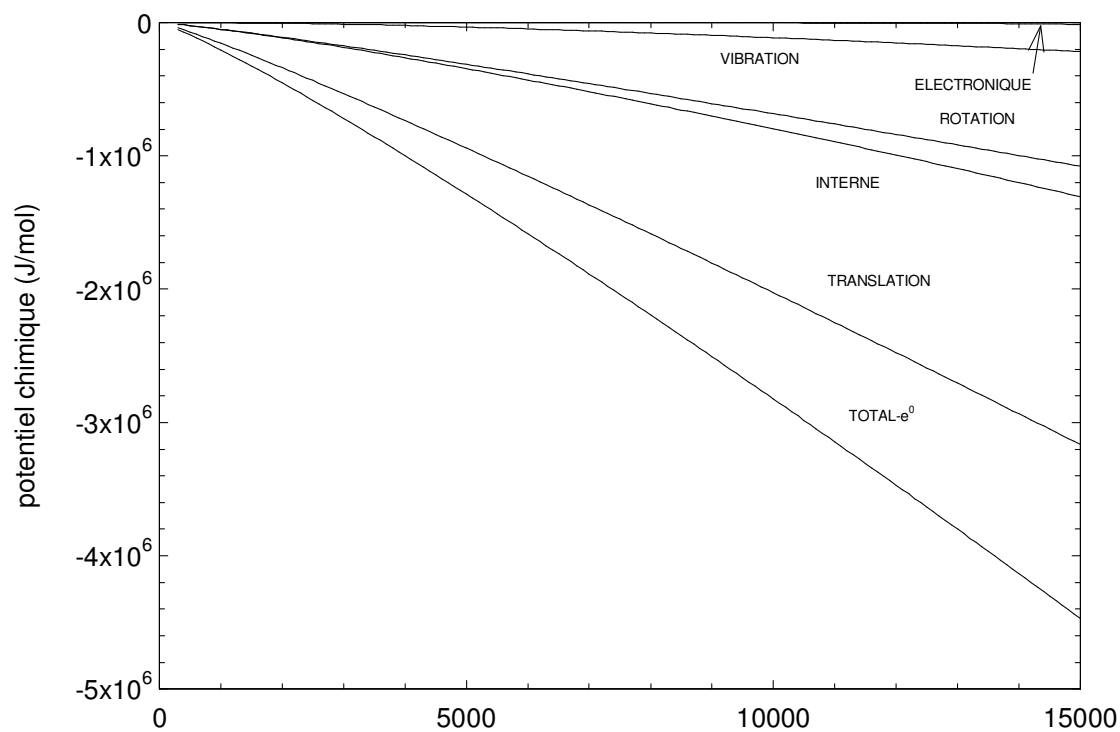


Figure II.6 : Contribution des différents potentiels chimiques pour la molécule CO.

II.4.2. Propriétés thermodynamiques spécifiques

Les propriétés thermodynamiques spécifiques se déduisent des fonctions de partition. L'enthalpie est la somme des enthalpies relatives à la translation h_{tr}^0 , à la rotation h_{rot}^0 , à la vibration h_{vib}^0 et à l'excitation électronique h_{ex}^0 [Hir-1] :

$$h^0 = h_{tr}^0 + h_{rot} + h_{vib} + h_{ex} + e^0 \quad (\text{II.55})$$

Soit en utilisant les fonctions de partition :

$$h^0 = R T_{tr}^2 \frac{\partial \ln(z_{tr}^0/N)}{\partial T_{tr}} + R T_{ex}^2 \frac{\partial \ln(z_{ex})}{\partial T_{ex}} + R T_{rot}^2 \frac{\partial \ln(z_{rot})}{\partial T_{rot}} + R T_{vib}^2 \frac{\partial \ln(z_{vib})}{\partial T_{vib}} + e^0$$

e^0 est l'enthalpie de formation à la pression de référence P^0 , les enthalpies ont ainsi la même énergie de référence.

Comme l'enthalpie, l'entropie s^0 est la somme des entropies relatives à la translation s_{tr}^0 , à la rotation s_{rot} , à la vibration s_{vib} et à l'excitation électronique s_{ex} [Hir-1] :

$$s^0 = s_{tr}^0 + s_{rot} + s_{vib} + s_{ex} + e^0 \quad (\text{II.56})$$

Soit en utilisant les fonctions de partition :

$$s^0 = R \ln\left(\frac{z_{tr}^0}{N}\right) + R T_{tr} \frac{\partial \ln(z_{tr}^0/N)}{\partial T_{tr}} + R \ln(z_{rot}) + R T_{rot} \frac{\partial \ln(z_{rot})}{\partial T_{rot}} + R \ln(z_{vib}) + R T_{vib} \frac{\partial \ln(z_{vib})}{\partial T_{vib}} + R \ln(z_{ex}) + R T_{ex} \frac{\partial \ln(z_{ex})}{\partial T_{ex}}$$

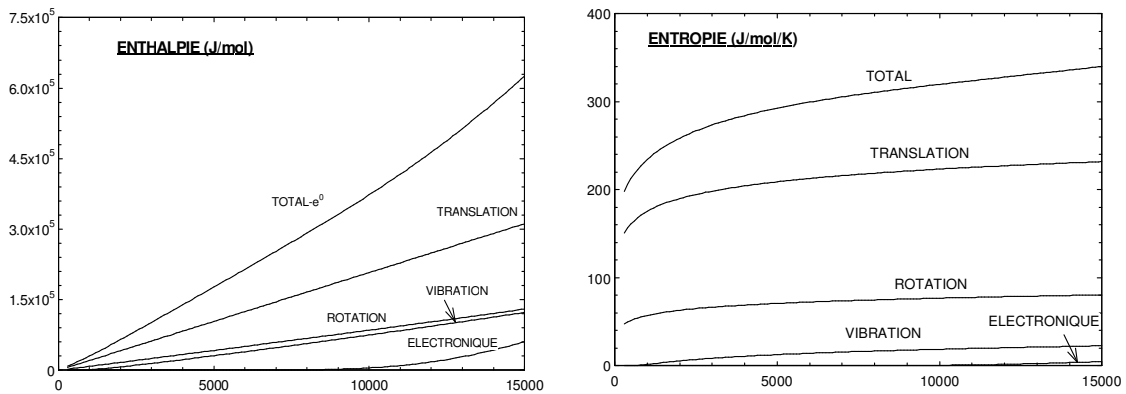


Figure II.7 : Enthalpie et entropie spécifique de la molécule CO.

La contribution des enthalpies et des entropies de translation, de rotation, de vibration et d'excitation électronique à l'enthalpie spécifique totale et à l'entropie spécifique totale est représentée sur la figure II.7. Comme pour le potentiel chimique, on remarque la forte contribution de l'enthalpie et de l'entropie de translation.

II.5. METHODE NUMERIQUE BASEE SUR CELLE DE WHITE ET AL

Nous appliquons la méthode numérique « steepest descent », utilisée au chapitre I (cf. § I.5.4.), établie par White et al [Whi-1] à l'équilibre thermique à un plasma hors d'équilibre thermique. Cette méthode recherche la direction pour laquelle l'enthalpie libre diminue. Pour cela on développe cette fonction en série de Taylor autour d'un point $Y(y_1, y_2, \dots, y_N)$ puis à l'aide des multiplicateurs de Lagrange, on prend en compte la neutralité électrique et la conservation du nombre de noyaux. Ce développement nous permet de déterminer un nouveau point $X(x_1, x_2, \dots, x_N)$. La direction pour laquelle l'enthalpie libre diminue est donnée par $X - Y$.

Nous rappelons la formule de l'enthalpie libre établie pour un plasma multitempératures :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0 + R T_{tr_i} \ln \frac{P}{P^0} + R T_{tr_i} \ln \frac{n_i T_{tr_i}}{\sum_{k=1}^N n_k T_{tr_k}} \right) \quad (II.57)$$

Pour simplifier le calcul mathématique nous introduisons une nouvelle fonction $E(Y)$:

$$E(Y) = \sum_{i=1}^N y_i \left(C_i + R T_{tr_i} \ln \frac{y_i T_{tr_i}}{\sum_{k=1}^N y_k T_{tr_k}} \right) \quad (II.58)$$

avec $C_i = \mu_i^0 + R T_{tr_i} \ln \frac{P}{P^0}$.

Les valeurs y_i sont proportionnelles aux concentrations n_i . Nous devons rechercher le point $Y(y_1, y_2, \dots, y_N)$ qui minimise la fonction $E(Y)$ et pour lequel les coordonnées y_i satisfont les conditions physiques suivantes :

- Les concentrations n_i doivent être positives d'où : $y_i \geq 0 \quad \forall i$
- Les coordonnées y_i doivent satisfaire la conservation du nombre de noyaux et la neutralité électrique.

Ces deux conditions peuvent être formulées par la même équation :

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} y_i = b_j \quad j \text{ variant de } 1 \text{ à } m \quad (II.59)$$

m représente le nombre de type de noyaux dans le mélange, y compris les électrons, a_{ij} est le nombre de noyaux de type j dans la molécule i (cf. tableau I.1.), b_j représente le nombre de noyaux de type j initial.

Un développement en série de Taylor autour du point $Y (y_1 , y_2 , \dots y_N)$ donne :

$$Q(X) = E(Y) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{X=Y} (x_i - y_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_k} \right)_{X=Y} (x_i - y_i)(x_k - y_k)$$

avec :

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = C_i + RT_{tr_i} \ln \left(\frac{x_i T_{tr_i}}{\sum_k x_k T_{tr_k}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i^2} = \frac{RT_{tr_i}}{x_i} - \frac{RT_{tr_i}^2}{\sum_k x_k T_{tr_k}}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_k} = - \frac{RT_{tr_i} T_{tr_k}}{\sum_k y_k T_{tr_k}}$$

Nous obtenons :

$$Q(X) = E(Y) + \sum_i (x_i - y_i) \left(C_i + RT_{tr_i} \ln \left(\frac{y_i T_{tr_i}}{\sum_k y_k T_{tr_k}} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_i y_i RT_{tr_i} \left(\frac{x_i - y_i}{y_i} - \frac{\sum_k T_{tr_k} (x_k - y_k)}{\sum_k y_k T_{tr_k}} \right)$$

Pour prendre en compte les conditions physiques(II.59), nous introduisons les multiplicateurs de Lagrange π_j . Nous obtenons ainsi la nouvelle fonction $\xi(X)$:

$$\xi(X) = Q(X) + \sum_j \pi_j (- \sum_{ij} a_{ij} x_i + b_j)$$

$E(X)$ est alors minimum lorsque $\frac{\partial \xi(X)}{\partial x_i} = 0$ (Whi-1, Bru-1), ce qui conduit à :

$$\frac{f_i}{y_i} + RT_i \left[\frac{x_i}{y_i} - \frac{\sum_k T_{tr_k} x_k}{\sum_k T_{tr_k} y_k} \right] - \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} = 0$$

$$\text{avec } f_i = y_i \left(C_i + RT_{tr_i} \ln \left(\frac{y_i T_{tr_i}}{\sum_k y_k T_{tr_k}} \right) \right)$$

D'où nous tirons les coordonnées x_i du point X :

$$x_i = -\frac{f_i}{RT_{tr_i}} + y_i \frac{\sum_k^m T_{tr_k} x_k}{\sum_k^m T_{tr_k} y_k} + \frac{y_i}{RT_{tr_i}} \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} \quad (\text{II. 60})$$

Nous sommions ces coordonnées sur toutes les espèces i :

$$\sum_i RT_{tr_i} x_i = -\sum_i f_i + R \sum_k T_{tr_k} x_k + \sum_i y_i \sum_j \pi_j a_{ij}$$

Soit avec les conditions Physiques (II.59) :

$$\sum_i f_i = \sum_j b_j \pi_j \quad (\text{II.61})$$

Le calcul nécessite l'utilisation de nouvelles constantes r_{jk} :

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^n (a_{ij} a_{ik}) y_i \quad j, k = 1, 2, \dots, m$$

En introduisant ces dernières dans les équations II.60 et II.61, en prenant en compte la relation II.59, nous obtenons :

$$b_k = -\sum_{i=1}^N a_{ik} \frac{f_i}{RT_{tr_i}} + b_k \frac{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} x_l}{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} y_l} + \sum_{j=1}^m \pi_j \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{RT_{tr_i}} a_{ij} a_{ik}$$

$$\sum_{j=1}^N \pi_j r_{jk} + b_k \left(\frac{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} x_l}{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} y_l} - 1 \right) = \sum_{i=1}^N a_{ik} \frac{f_i}{RT_{tr_i}}$$

En posant $U = -1 + \frac{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} x_l}{\sum_{l=1}^N T_{tr_l} y_l}$, on obtient finalement un système d'équations linéaires à $m+1$

inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{11} \pi_1 + r_{21} \pi_2 \dots + r_{1m} \pi_m + b_1 U = \sum_{i=1}^N a_{i1} \frac{f_i(Y)}{RT_{tr_i}} \\ r_{12} \pi_1 + r_{22} \pi_2 \dots + r_{2m} \pi_m + b_2 U = \sum_{i=1}^N a_{i2} \frac{f_i(Y)}{RT_{tr_i}} \\ \dots \\ r_{1m} \pi_1 + r_{2m} \pi_2 \dots + r_{mm} \pi_m + b_m U = \sum_{i=1}^N a_{im} \frac{f_i(Y)}{RT_{tr_i}} \\ b_1 \pi_1 + b_2 \pi_2 + \dots + b_m \pi_m + 0U = \sum_{i=1}^N f_i \\ \left(\sum_{j=1}^N T_{tr_j} y_j \right) (U+1) = \sum_{j=1}^N T_{tr_j} x_j \end{array} \right. \quad (II.62)$$

La résolution de ce système permet de déterminer les coordonnées x_i du point X . Toutefois le point X ne peut pas servir comme point de départ d'un nouveau cycle de calcul. En effet, certaines valeurs de x_i peuvent être négatives ce qui est physiquement inacceptable car elles sont proportionnelles aux concentrations. En conséquence pour obtenir la convergence de x_i vers des valeurs positives nous devons ajouter une étape supplémentaire.

Cette étape consiste à trouver la plus grande valeur de la norme \overrightarrow{YZ} qui minimise la fonction $E(Y)$ pour laquelle tous les z_i sont positifs. Les coordonnées de Z sont données par :

$$z_i = y_i + \lambda(x_i - y_i) \quad (II.63)$$

La plus grande valeur de la norme \overrightarrow{YZ} est donnée par la plus grande valeur du paramètre λ (compris entre 0 et 1) satisfaisant les deux conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} < 0 \\ z_i > 0 \end{array} \right. \quad \forall i$$

avec :

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \sum_{i=1}^N (x_i - y_i) \left(C_i + RT_{tr_i} \ln \left(\frac{y_i + \lambda(x_i - y_i) T_{tr_i}}{\sum_{k=1}^N (y_k + \lambda(x_k - y_k) T_{tr_k})} \right) \right)$$

La condition $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} < 0$ permet d'éviter le dépassement du point de convergence. Le point Z ainsi déterminé est le point de départ d'un nouveau cycle de calcul. Notons que nous retrouvons les formules établies par White et al [Whi-1] et utilisées au chapitre I en posant $T_{tr_i} = T$.

II.6. INFLUENCE DES HYPOTHESES DE TEMPERATURES INTERNES

Dans un modèle à deux températures, les températures de translation des espèces lourdes sont supposées relaxer vers une même température de translation $T_{tr,l}$ et les électrons vers la température de translation électronique $T_{tr,e-}$.

Nous pouvons définir le paramètre local $\theta = \frac{T_{tr,e-}}{T_{tr,l}}$ qui caractérise le déséquilibre thermique du plasma. Les températures internes (vibration, excitation électronique, rotation) relaxent vers l'une des deux températures de translation $T_{tr,l}$ ou $T_{tr,e-}$.

De nombreuses mesures [Ben-1, Kar-1, Edd-1, Gom-1] ont montré que les niveaux quantiques des espèces monoatomiques ne suivaient pas une distribution de Boltzmann. Néanmoins ces mesures montrent que les premiers et les derniers niveaux sont distribués selon une température plus élevée. Cette température est habituellement assimilée à la température des électrons, ce qui est en désaccord avec les mesures réalisées avec le fond continu et la raie H_β [Edd-1, Kar-1]. En effet, la température d'excitation est mesurée comme étant beaucoup plus basse que la température de translation des électrons.

Des mesures effectuées dans un plasma d'azote ont montré que la température de vibration est supérieure à celle de rotation [Lag-1, Med-1]. La température de rotation est généralement associée à la température de translation des espèces lourdes et celle de vibration à la température de translation des électrons [Lag-1, Med-1].

La température d'excitation électronique diatomique peut être considérée proche de celle des électrons [Lag-1, Med-1].

Cependant de nombreux auteurs [Eym-1, Bon-1, Mex-1, Aub-1], utilisant la loi d'action de masse pour le calcul des concentrations supposent que tous les niveaux quantiques des espèces diatomiques sont répartis suivant une distribution de Boltzmann à la température de translation des espèces lourdes $T_{tr,l}$. La fonction de partition interne est calculée à la température $T_{tr,l}$, ce qui revient à considérer la température de vibration et d'excitation électronique diatomique égale à la température de rotation.

Les espèces polyatomiques apparaissant à basse température pour laquelle les électrons sont très peu présents, nous supposons que ces espèces sont distribuées selon la température des espèces lourdes $T_{tr,l}$.

Ces remarques nous amènent à étudier l'influence des hypothèses concernant les températures internes sur la composition du plasma. Nous formulons donc six hypothèses :

$$\text{hypothèse 1 : } \begin{cases} T_{vib} = T_{rot} = T_{ex,at} = T_{ex,diat} = T_{tr,l} \\ T_{tr,e-} = \theta T_{tr,l} \end{cases} \quad (\text{II.64})$$

$$\text{hypothèse 2 : } \begin{cases} T_{rot} = T_{vib} = T_{tr,l} \\ T_{tr,e-} = T_{ex,at} = T_{ex,diat} = \theta T_{tr,l} \end{cases} \quad (\text{II.65})$$

$$\text{hypothèse 3 : } \begin{cases} T_{rot} = T_{ex\ at} = T_{ex\ diat} = T_{tr\ l} \\ T_{tr\ e-} = T_{vib} = \theta\ T_{tr\ l} \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

$$\text{hypothèse 4 : } \begin{cases} T_{rot} = T_{tr\ l} \\ T_{tr\ e-} = T_{vib} = T_{ex\ at} = T_{ex\ diat} = \theta\ T_{tr\ l} \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

$$\text{hypothèse 5 : } \begin{cases} T_{vib} = T_{rot} = T_{ex\ diat} = T_{tr\ l} \\ T_{tr\ e-} = T_{ex\ at} = \theta\ T_{tr\ l} \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

$$\text{hypothèse 6 : } \begin{cases} T_{rot} = T_{ex\ at} = T_{tr\ l} \\ T_{tr\ e-} = T_{vib} = T_{ex\ diat} = \theta\ T_{tr\ l} \end{cases} \quad (\text{II.69})$$

Notons que l'hypothèse 5 correspond à l'hypothèse faite par de nombreux auteurs pour leurs calculs [Aub-1, Bon-1, Mex-1, Eym-1].

Comme nous l'avons vu auparavant (cf. § II.4.1.), nous utilisons des fonctions de partition dont les niveaux quantiques sont artificiellement découplés. Les calculs des concentrations ont été menés, à l'ETL, avec les deux fonctions de partition complètes et modifiées (Fig. II.8).

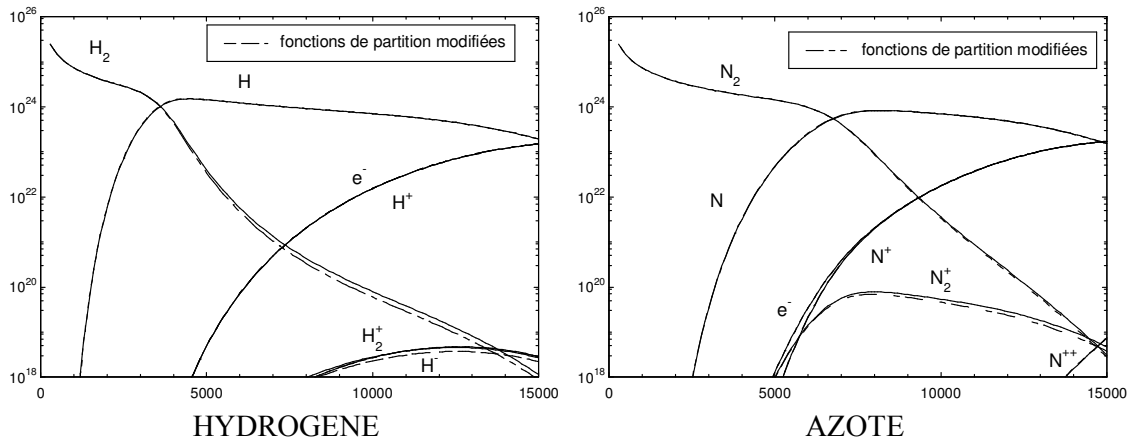


Figure II.8 : Concentration (m⁻³) dans un plasma d'hydrogène et d'azote à l'équilibre thermique et à la pression atmosphérique en fonctions de la température (K).

L'hypothèse 1 sur les températures internes permet de faire le calcul avec les fonctions de partition internes complètes (cf § II 4.1.1). Nous avons calculé les concentrations dans un plasma d'hydrogène.(Tableau II.5, Fig. II.8).

espèces	hypothèse1 (complète)	hypothèse1 (modifiée)	hypothèse 2	hypothèse 3	hypothèse 4	hypothèse 5	hypothèse 6
e^-	4,34E+22	4,38E+22	3,49E+22	4,38E+22	3,51E+22	3,49E+22	4,39E+22
H^+	4,33E+22	4,37E+22	3,49E+22	4,31E+22	3,46E+22	3,49E+22	4,27E+22
H	1,09E+24	1,09E+24	1,12E+24	1,08E+24	1,12E+24	1,12E+24	1,08E+24
H^-	1,12E+14	1,11E+14	3,61E+13	1,10E+14	3,62E+13	3,61E+13	1,10E+14
H_2^-	1,30E+10	1,40E+10	4,64E+09	1,03E+11	3,51E+10	2,32E+09	2,08E+11
H_2	4,55E+21	3,71E+21	9,65E+20	1,74E+22	4,60E+21	9,64E+20	1,73E+22
H_2^+	7,47E+19	6,33E+19	5,16E+19	6,05E+20	4,99E+20	2,58E+19	1,20E+21

Tableau II.5 : Concentrations (m^{-3}) dans un plasma d'hydrogène pour une température des espèces lourdes de 6 000K et un déséquilibre thermique θ de 2 en fonction des différentes hypothèses sur les températures internes.

espèces	hypothèse1 (complète)	hypothèse1 (modifiée)	hypothèse 2	hypothèse 3	hypothèse 4	hypothèse 5	hypothèse 6
e^-	0,00%	1,02%	-19,51%	1,02%	-19,04%	-19,51%	1,25%
H^+	0,00%	0,96%	-19,37%	-0,42%	-20,06%	-19,37%	-1,35%
H	0,00%	-0,05%	2,70%	-0,97%	2,70%	2,70%	-0,97%
H^-	0,00%	-0,87%	-67,76%	-1,76%	-67,67%	-67,76%	-1,76%
H_2^-	0,00%	7,61%	-64,34%	691,69%	169,79%	-82,17%	1498,75%
H_2	0,00%	-18,47%	-78,79%	282,37%	1,09%	-78,82%	280,17%
H_2^+	0,00%	-15,23%	-30,90%	710,22%	568,26%	-65,45%	1507,04%

Tableau II.6 : Ecart relatifs des concentrations dans un plasma d'hydrogène suivant les 6 hypothèses sur les températures internes par rapport aux concentrations obtenues en utilisant le calcul complet de la fonction de partition pour l'hypothèse 1. Les calculs sont réalisés à la température des espèces lourdes de 6 000 K et pour un déséquilibre thermique θ de 2.

L'analyse du tableau II.6 montre que la variation de l'ensemble des concentrations produite par le changement des hypothèses est supérieure à l'erreur commise par l'emploi d'une fonction de partition modifiée.

On remarque une faible variation des concentrations pour l'atome d'hydrogène H obtenues par les différentes hypothèses sur les températures internes. En effet les pressions partielles des concentrations les plus élevées contribuent fortement à la pression totale :

$$P = k \sum_{i=1}^N n_i T_{tri} \quad (II.70)$$

La concentration en hydrogène est élevée, ce qui peut s'écrire : $n_H \gg n_{i \neq H}$, d'où :

$$P \approx n_H k T_{trH} \quad (II.71)$$

Nous avons effectué le même calcul dans le cas de l'azote (Tableau II.6 et Fig II.7).

espèces	hypothèse1 (complète)	hypothèse1 (modifié)	hypothèse 2	hypothèse 3	hypothèse 4	hypothèse 5	hypothèse 6
e-	0,00%	0,41%	55,29%	-8,38%	50,67%	49,65%	41,86%
N	0,00%	1,75%	231,62%	-59,88%	94,55%	234,89%	-61,34%
N ⁺	0,00%	3,74%	128,13%	-50,89%	42,14%	148,01%	-80,23%
N ⁺⁺	0,00%	5,37%	-45,93%	-40,20%	-63,41%	-35,29%	-89,89%
N ₂	0,00%	-0,54%	-74,73%	18,79%	-33,18%	-75,18%	14,42%
N ₂ ⁺	0,00%	-4,30%	-47,57%	51,65%	62,72%	-89,23%	214,26%

Tableau II.7 : Ecarts relatifs des concentrations dans un plasma d'azote suivant les 6 hypothèses sur les températures internes par rapport aux concentrations obtenues en utilisant le calcul complet de la fonction de partition pour l'hypothèse 1. Les calculs sont réalisés pour une température des espèces lourdes de 6 000 K et pour un déséquilibre thermique θ de 2.

L'analyse de ces tableaux (II.5 et II.7) et de la figure II.8 montrent que l'erreur commise est beaucoup moins importante pour le plasma d'azote que pour celui d'hydrogène.

L'influence des hypothèses de températures internes est beaucoup moins marquée pour le plasma d'azote que celui d'hydrogène (Fig II.10 et II.11), ce qui est en contradiction avec la forte contribution du potentiel chimique de translation pour l'hydrogène (Fig. II.9).

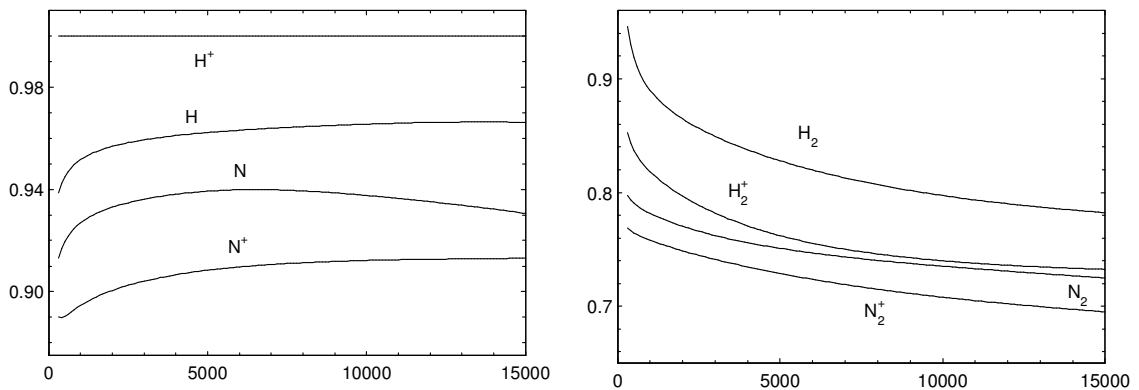


Figure II.9 : Rapport $\frac{\mu_{tr}}{(\mu_{tot} - e^o)}$ des plasmas d'azote et d'hydrogène en fonction de la température (K) à l'équilibre thermique.

L'observation de la figure II.11 montre une faible dispersion (comprise entre 10^{22} et 10^{24} m^{-3}) des concentrations des espèces chimiques N_2 , N , N^+ et e^- à la température $T_{tr,l} = 6000K$, ce qui n'est pas le cas pour les espèces d'hydrogène à cette température (10^{19} - 10^{24}) (Fig II.9). La loi de Dalton, qui fait intervenir uniquement les températures de translation va agir pour l'ensemble des espèces dans le cas de l'azote et principalement sur l'hydrogène H pour le plasma d'hydrogène H_2 . De ce fait, les fonctions de partition internes vont moins influencer sur les concentrations d'un plasma d'azote que celles d'un plasma d'hydrogène.

Nous pouvons associer la dissociation de la molécule diatomique au pic de la capacité calorifique (Fig. II.13). Cette dissociation s'effectue à des températures d'autant plus élevées que l'énergie de dissociation est élevée (Tableau I.3).

La fonction de partition d'excitation est beaucoup plus élevée pour l'oxygène que pour l'azote et l'hydrogène en raison de son poids statistique plus élevé (3 pour O_2 état $X^3\Sigma_g^-$; 1 pour N_2 état $X^1\Sigma_g^+$; 1 pour H_2 état $X^1\Sigma_g^+$). La fonction de partition d'excitation est légèrement plus élevée pour l'azote que pour l'hydrogène (1,07472 pour N_2 ; 1,0004 pour H_2 à 15 000K). En conséquence le potentiel chimique d'excitation sera proche de zéro pour l'hydrogène et l'azote, les hypothèses portant sur les températures d'excitation diatomiques n'auront qu'une faible influence pour ces deux espèces. L'examen des capacités calorifiques (Fig. II.13) et des concentrations (Fig.II.10, II.11 et II.12) confirme que les couples d'hypothèses (2, 5) et (3, 6) interviennent fortement dans la dissociation de l'oxygène, faiblement dans celle de l'azote et pas du tout dans celle de l'hydrogène.

Les températures autres que celle d'excitation électronique des espèces diatomiques, (températures de vibration, de rotation, d'excitation électronique atomique) influent sur les concentrations selon qu'elles sont prises égales à $T_{tr,e-}$ ou $T_{tr,l}$. Notons que les concentrations des espèces monoatomiques sont identiques lorsque la dissociation est effectuée pour les hypothèses 2, 4 et 5 en effet l'hypothèse sur les températures d'excitation électronique des espèces monoatomiques est identique.

L'analyse des résultats dans le cas de l'oxygène montre une forte influence de toutes les hypothèses sur les concentrations et les capacités calorifiques (Fig. II.12 et Fig II.13).

Nous venons de voir que la dissociation s'effectue à des températures différentes suivant les hypothèses de températures internes. Par conséquent, l'enthalpie sera d'autant plus élevée, pour une température $T_{tr,l}$ donnée, que la dissociation s'effectue à plus basse température (Fig. II.12).

Nous avons calculé les concentrations dans un plasma de polyéthylène avec les potentiels chimiques internes calculés à $T_{tr,h}$ puis à $T_{tr,e-}$ pour les espèces polyatomiques (Fig. II.14 et Fig. II.15). Les températures internes des espèces monoatomiques et diatomiques ont été choisies suivant l'hypothèse 4.

Les espèces polyatomiques restent stables plus longtemps en fonction de la température lorsqu'elles sont calculées avec un potentiel chimique interne à la température électronique. Ce résultat est expliqué par les plus faibles valeurs du potentiel chimique total (Fig. II.15 et Fig. II.16) qui, par conséquent, permet une concentration plus élevée de ces espèces.

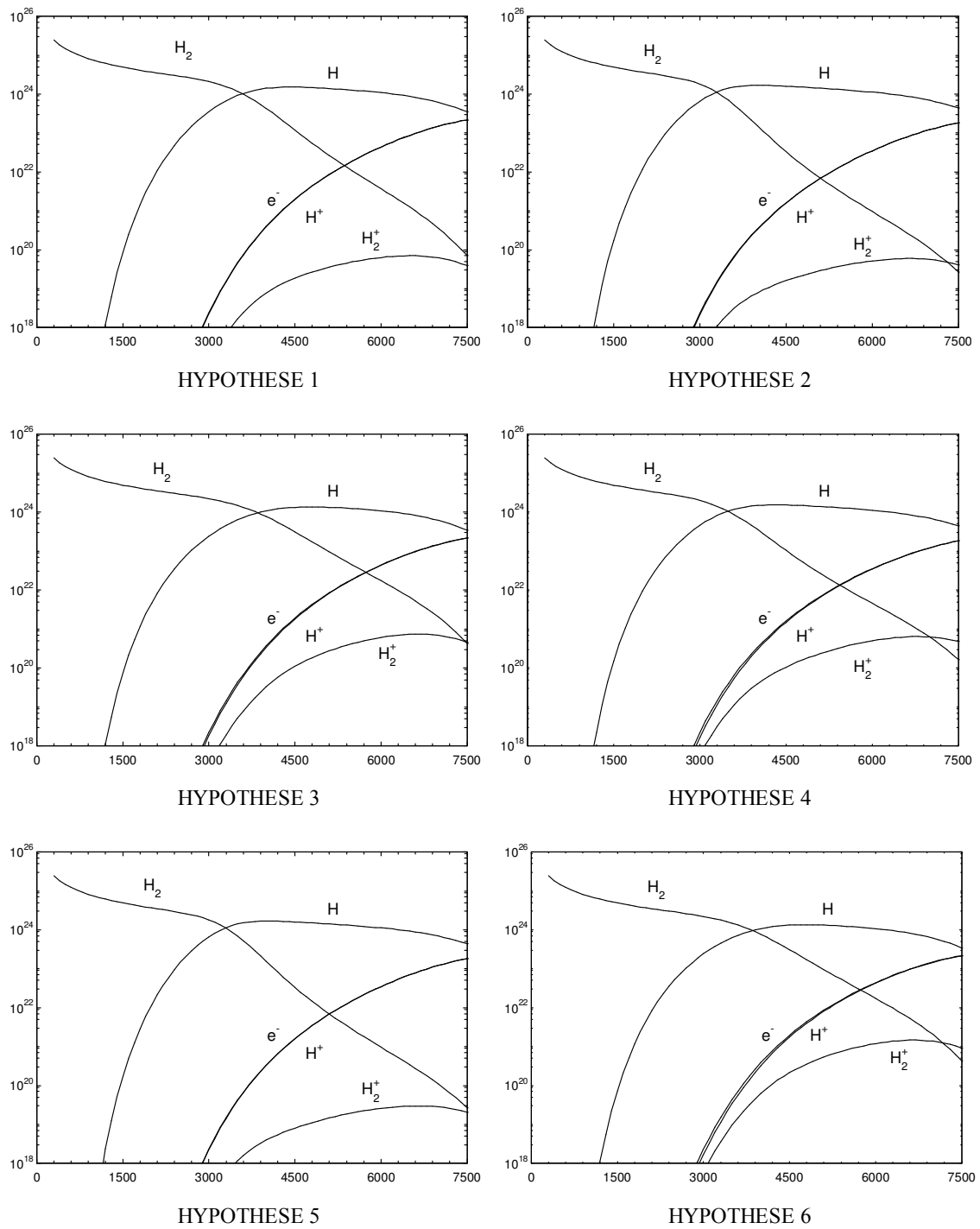
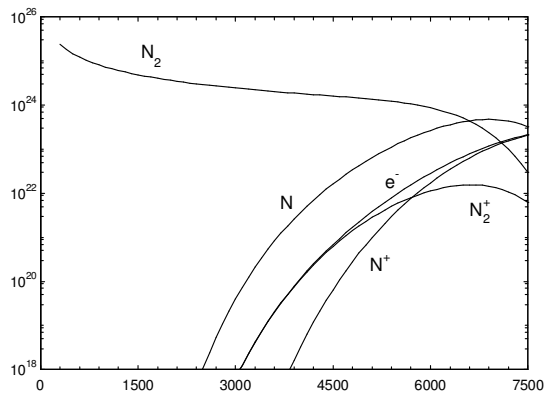
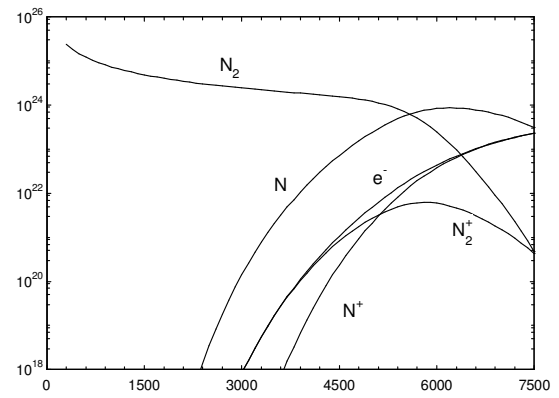


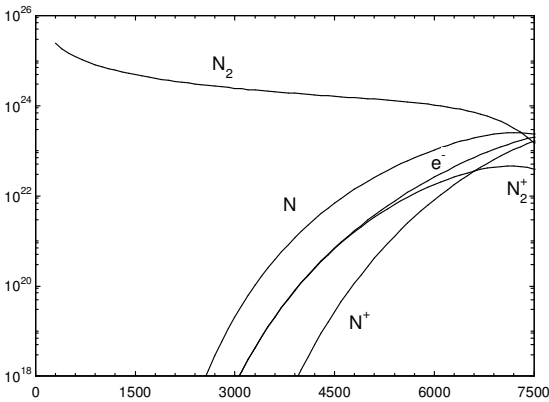
Figure II.10 : Concentration (m^{-3}) dans un plasma d'hydrogène pur caractérisé par un déséquilibre $\theta = 2$ à la pression atmosphérique pour différentes hypothèses de températures. Les concentrations sont tracées en fonction de la température des espèces lourdes T_{trl} (K).



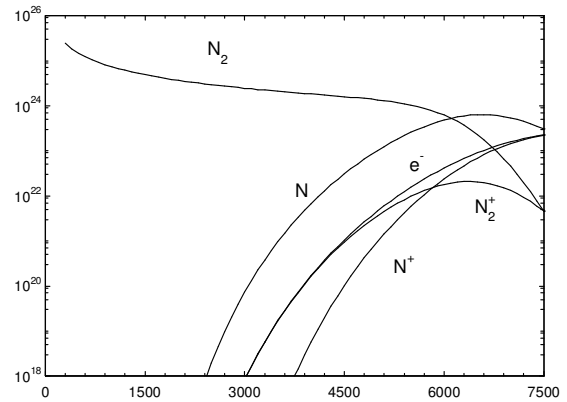
HYPOTHESE 1



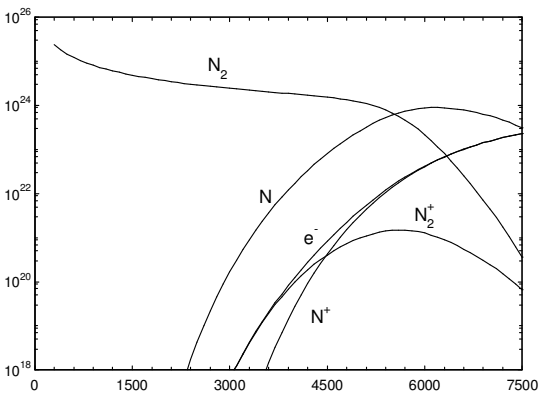
HYPOTHESE 2



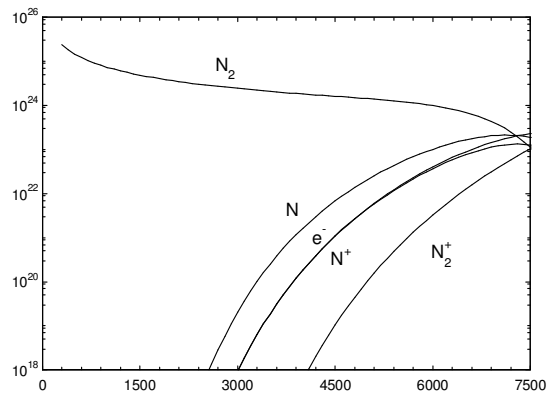
HYPOTHESE 3



HYPOTHESE 4



HYPOTHESE 5



HYPOTHESE 6

Figure II.11 : Concentration (m⁻³) dans un plasma d'azote pur caractérisé par un déséquilibre $\theta = 2$ à la pression atmosphérique pour différentes hypothèses de températures. Les concentrations sont tracées en fonction de la température des espèces lourdes $T_{ir,l}$ (K).

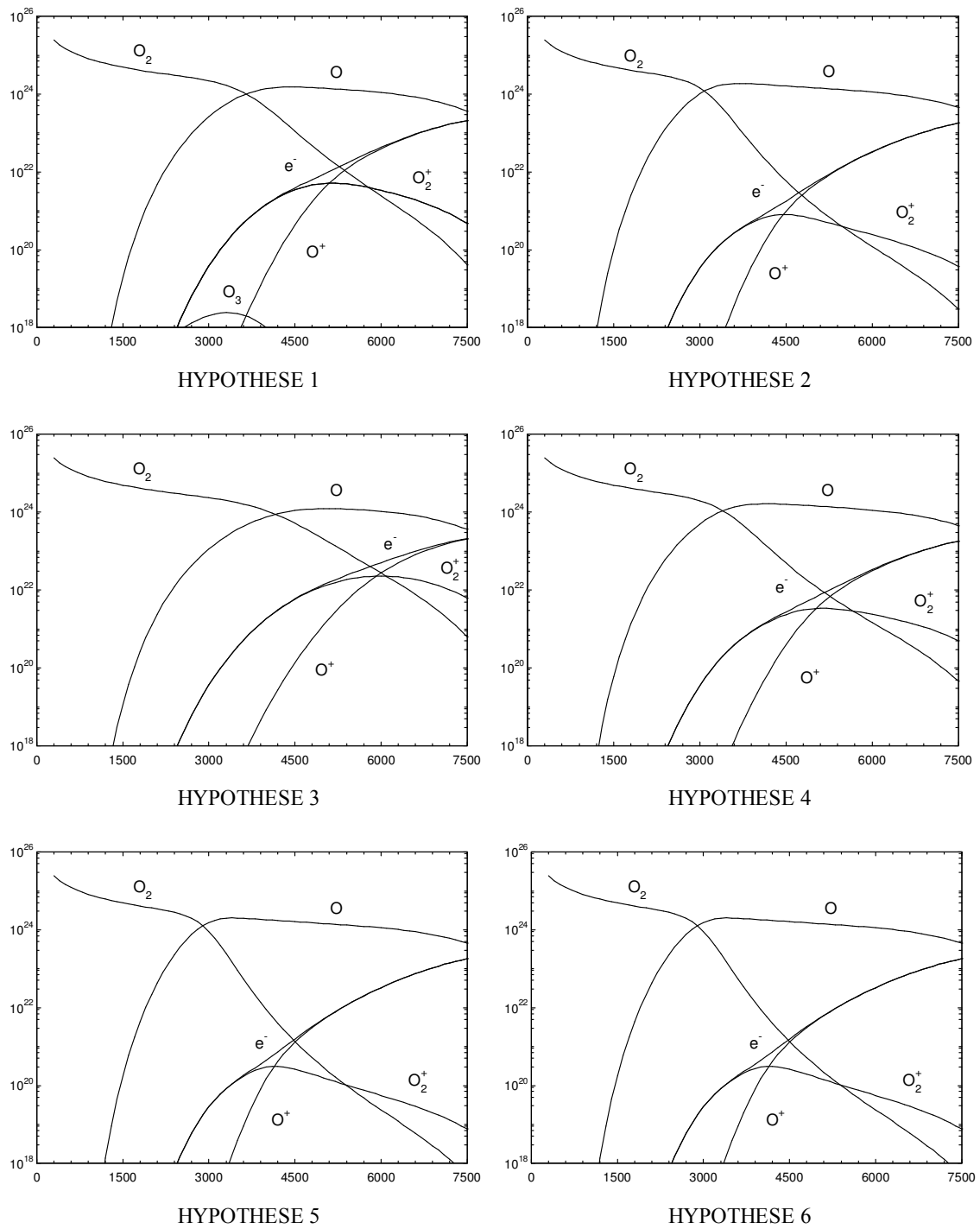


Figure II.12 : Concentration (m^{-3}) dans un plasma d'oxygène pur caractérisé par un déséquilibre $\theta = 2$ à la pression atmosphérique pour différentes hypothèses de températures. Les concentrations sont tracées en fonction de la température des espèces lourdes $T_{tr,l}$ (K).

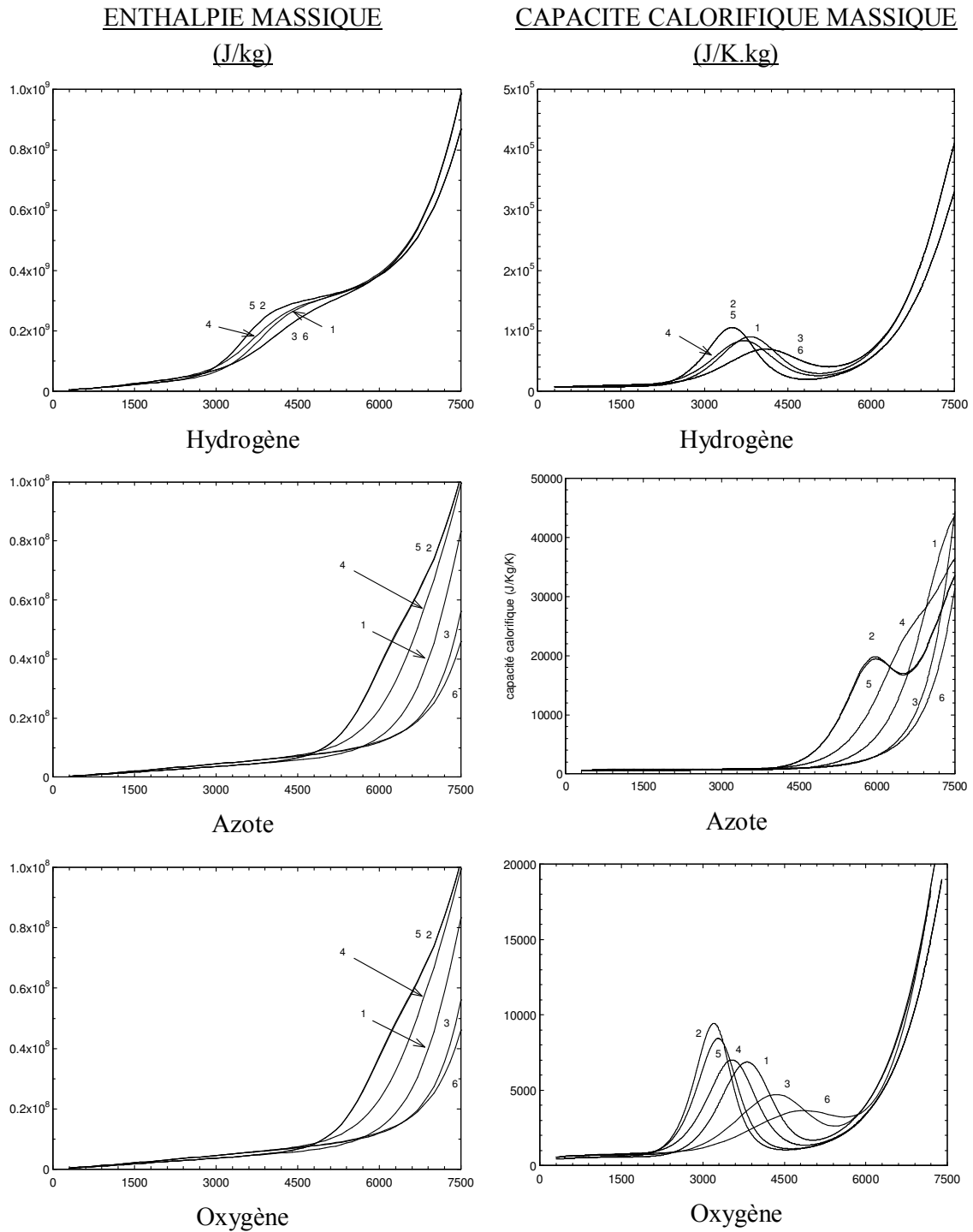


Figure II.13 : Enthalpie massique et capacité calorifique massique des plasmas d'hydrogène, d'azote et d'oxygène caractérisés par un déséquilibre $\theta = 2$ à la pression atmosphérique pour différentes hypothèses sur les températures internes (les chiffres correspondent aux hypothèses énoncées dans le texte)

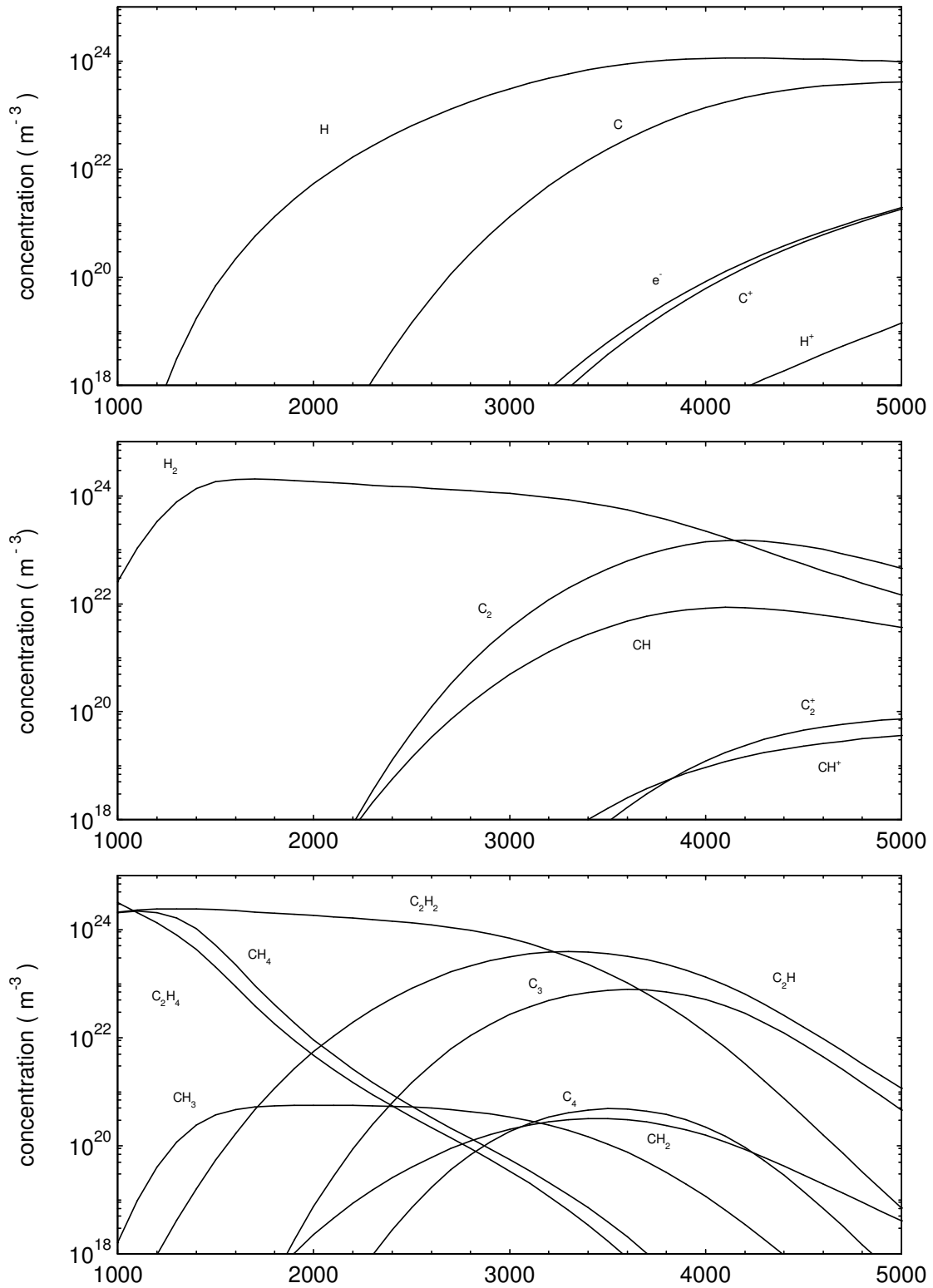


Figure II.14 : Concentration dans un plasma de Polyéthylène (PE) des espèces monoatomiques diatomiques et polyatomiques pour l'hypothèse de température 4 en fonction de la température des lourds (K). Les potentiels chimiques internes sont calculés à la température des lourds. Le déséquilibre thermique θ est de 1,5.

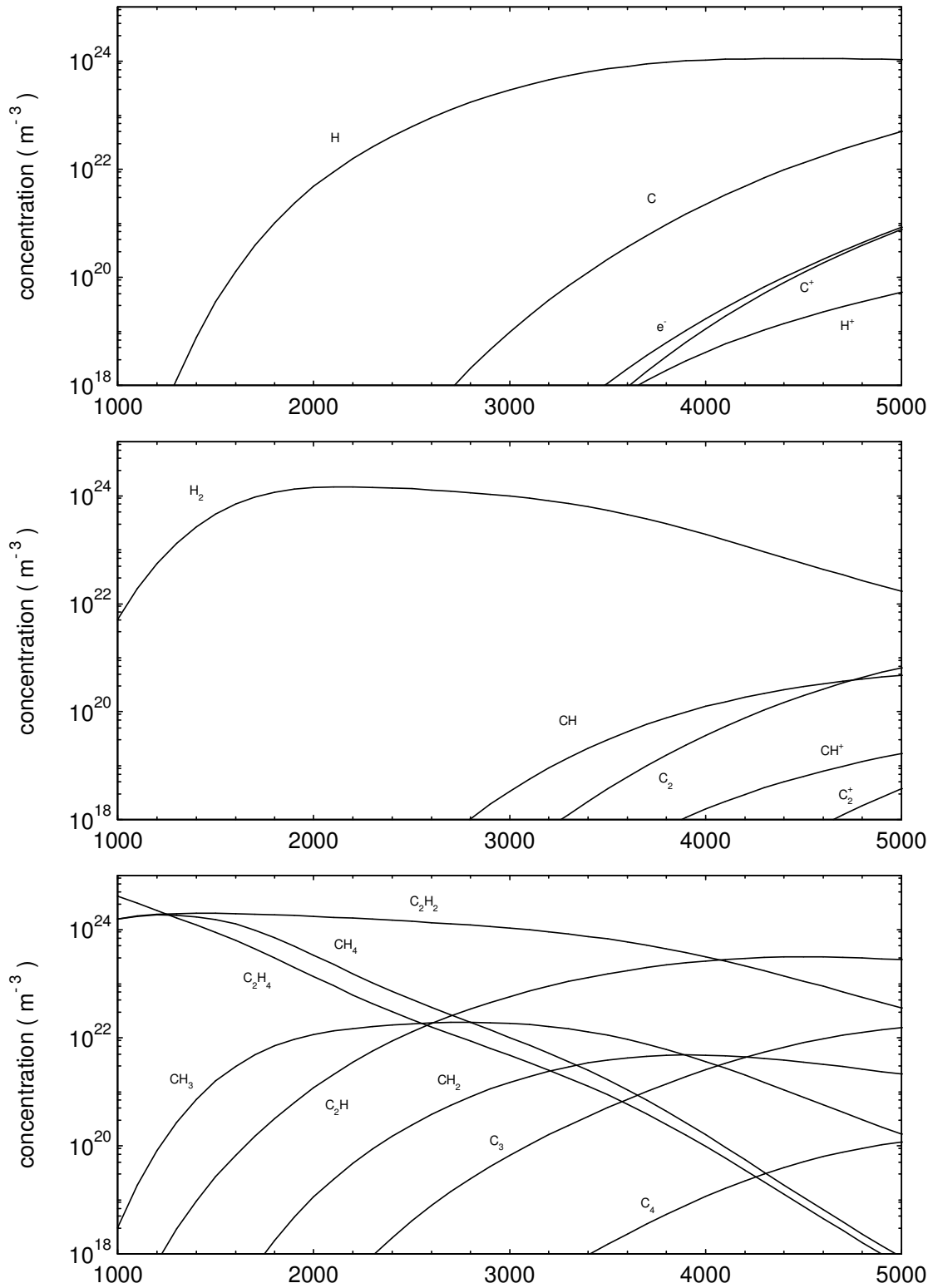


Figure II.15 : Concentration dans un plasma de Polyéthylène (PE) des espèces monoatomiques diatomiques et polyatomiques pour l'hypothèse de température 4 en fonction de la température des lourds (K). Les potentiels chimiques internes sont calculés à la température des électrons. Le déséquilibre thermique θ est de 1,5.

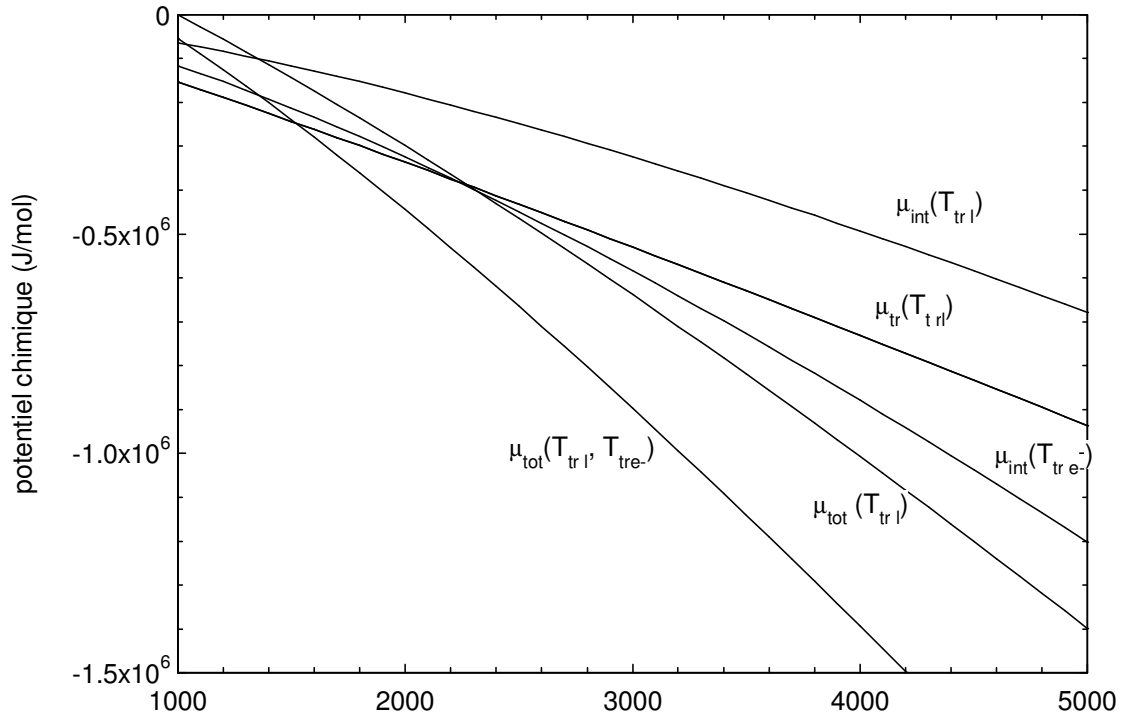


Figure II.16 : Potentiels chimiques de translation, interne et total de la molécule d'éthine C_2H_2 dans un plasma de polyéthylène ($T_{tr e-} = 1,5 T_{tr I}$).

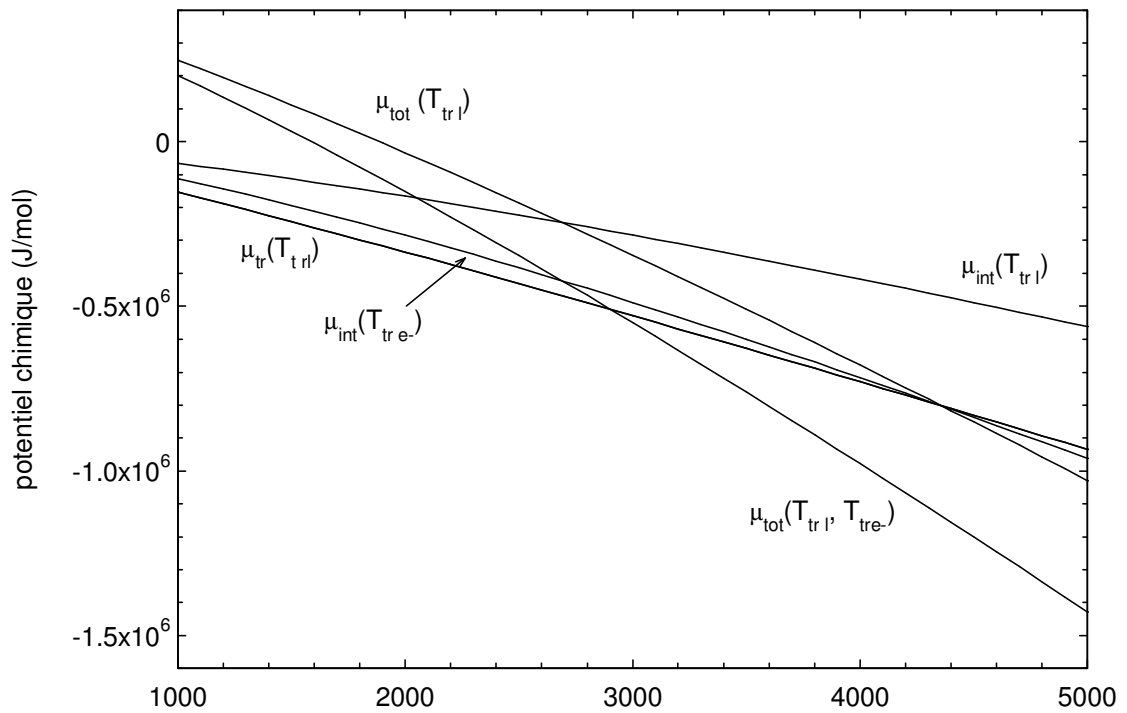


Figure II.17 : Potentiels chimiques de translation, interne et total de la molécule d'éthynyl C_2H dans un plasma de polyéthylène ($T_{tr e-} = 1,5 T_{tr I}$).

II.7. APPLICATION A UN PLASMA DE MELANGE ARGON-DIOXYDE DE CARBONE

L'émission dans l'air du radical CO en même temps que les rejets industriels constitue un problème délicat. En effet, ce radical est très réactif et par conséquent très polluant. Son élimination peut être obtenue par oxydation (pots catalytiques), le CO₂ étant moins polluant (sauf pour l'effet de serre !).

L'étude de ce radical peut être réalisée dans les plasmas thermiques [Mao-1]. Les bouteilles sous pression de proportions 20% CO₂ et 80% Ar sont très répandues dans le monde industriel, ce constat nous a conduit à adopter ce mélange pour les études expérimentales menées au laboratoire.

II.7.1 Application à un modèle à deux températures

Au paragraphe précédent nous avons vu que les hypothèses sur les températures internes influent sur les concentrations. Pour étudier l'influence du déséquilibre thermique sur le plasma nous avons fait l'hypothèse qui semble la plus admise (hypothèse 4) :

$$\begin{cases} T_{rot} = T_{tr,l} \\ T_{tr,e-} = T_{vib} = T_{ex,at} = T_{ex,diat} = \theta T_{tr,l} \end{cases}$$

Nous calculons la composition d'un mélange Ar-CO₂ (20% CO₂, 80% Ar) pour quatre déséquilibres thermiques $\theta = 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ (Fig. II.19 à II.22).

Les réactions chimiques dans un tel plasma sont nombreuses et complexes. Nous pouvons néanmoins associer aux pics de capacité calorifique (Fig. II.24) les réactions chimiques les plus importantes (Fig. II.18) :

- Le premier pic apparaissant à une température $T_{tr,l}$ valant 3 150K pour $\theta = 1$; 2 700 K pour $\theta = 1,5$; 2 400K pour $\theta = 2$, de 2 200K pour $\theta = 2,5$ est associé à la dissociation de CO₂ en CO (Tableau II.8) Nous ne pouvons en tirer plus de renseignements car le plasma doit être considéré à l'équilibre thermique. En effet lorsque la concentration en électrons est faible, les collisions entre particules lourdes prédominent.

- Le second pic apparaissant à une température $T_{tr,l}$ d'environ 3 000 K (Tableau II.8) est associé à la dissociation de l'oxygène. Cette réaction chimique est principalement produit par des collisions entre particules lourdes, elle est peu sensible au déséquilibre thermique. Remarquons qu'à l'équilibre thermique $\theta = 1$ le premier pic est la combinaison de la dissociation de l'oxygène et du dioxyde de carbone.

- Le troisième pic apparaissant à une température $T_{tr,l}$ valant 7 000K pour $\theta = 1$; 6 500K pour $\theta = 1,5$ et 6 200 K pour $\theta = 2$ est associé à la dissociation du monoxyde de carbone (Tableau II.8). Cette réaction chimique, qui fait intervenir des espèces diatomiques, est sensible au déséquilibre thermique au travers des potentiels chimiques d'excitation électronique.

- Le quatrième pic apparaissant à une température $T_{tr,l}$ valant 7 600 K pour $\theta = 2$; 6 100K pour $\theta = 2,5$ est associé à l'ionisation des espèces chimiques, principalement celle de l'argon (Tableau II.8). Pour le déséquilibre thermique $\theta = 2,5$ la dissociation de CO et les ionisations des espèces chimiques ont lieu pour une température voisine. Par conséquent le pic de la capacité calorifique résulte de la contribution de ces deux réactions chimiques. Les réactions chimiques d'ionisation sont intimement liées aux électrons en raison de la neutralité du plasma. Elles sont très sensibles au déséquilibre thermique, elles s'effectuent à la même température électronique $T_{tr,e-} = 15200K$.

	Dissociation de CO_2	Dissociation de O_2	Dissociation de CO	Ionisation (principalement Ar)
$\theta=1$	2500-4000	2500-4000	6000-8000	...
$\theta=1,5$	2200-3100	2900-4000	5500-7400	...
$\theta=2$	2000-2800	2800-4000	5200-6600	6500-...
$\theta=2,5$	1700-2500	2600-3800	5000-7000	5000-7000

Tableau II.8 : Domaine de température ($T_{tr,l}$) en K des pics de la capacité calorifique associé aux réactions chimiques en fonction du déséquilibre thermique.

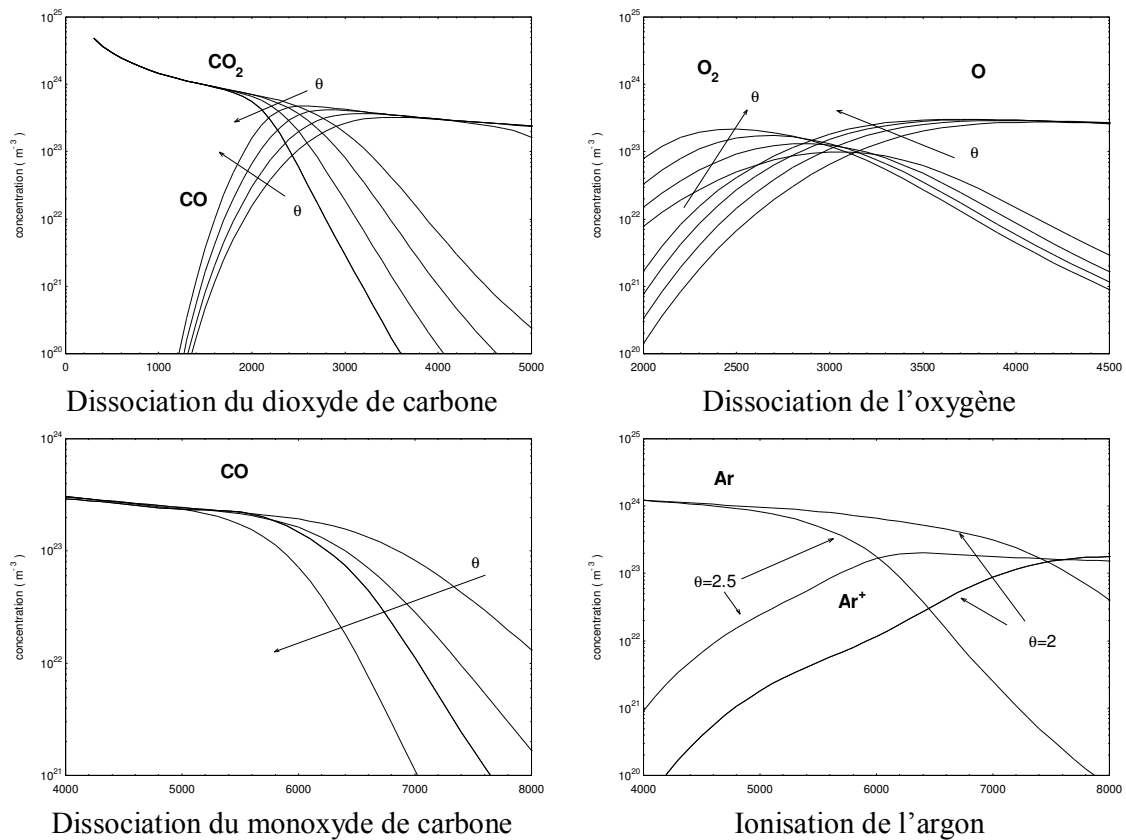


Figure II.18 : Représentation des principales réactions chimiques dans le mélange Ar-CO₂ pour plusieurs déséquilibres (la flèche indique les déséquilibres croissants $\theta = 1; 1,5; 2; 2,5$).

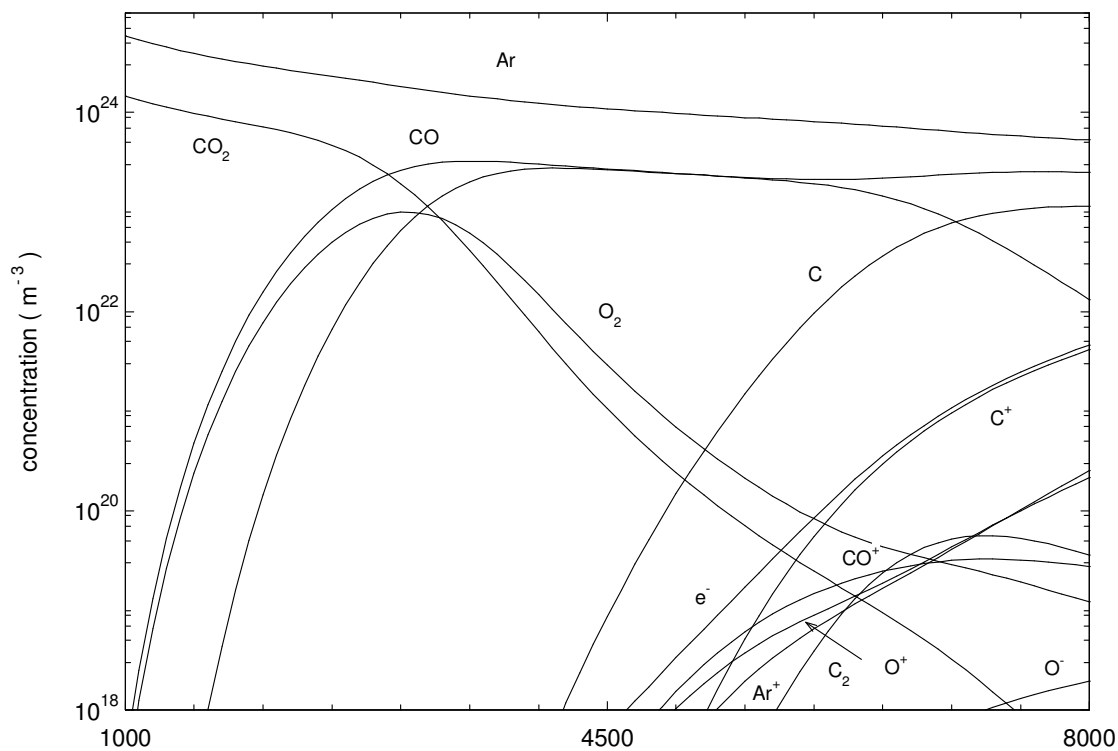


Figure II.19 : Composition d'un mélange argon CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) à l'équilibre thermique et à la pression atmosphérique en fonction de la température (K).

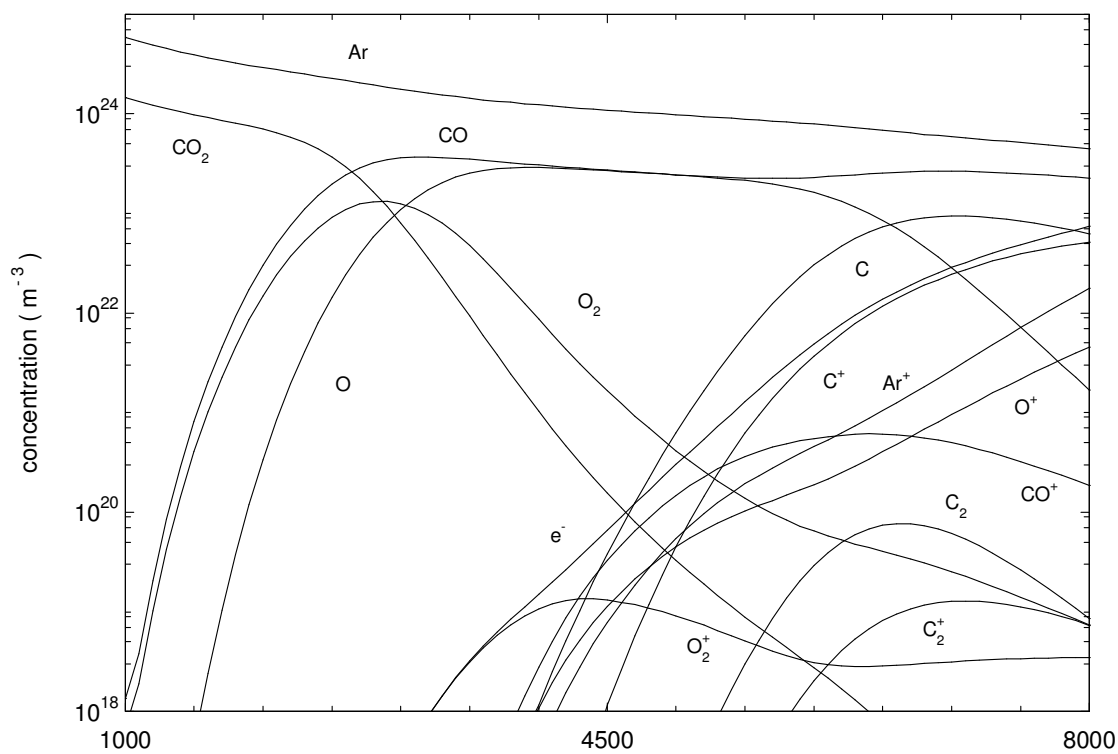


Figure II.20 : Composition d'un mélange argon CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour un déséquilibre $\theta = 1,5$ à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes (K).

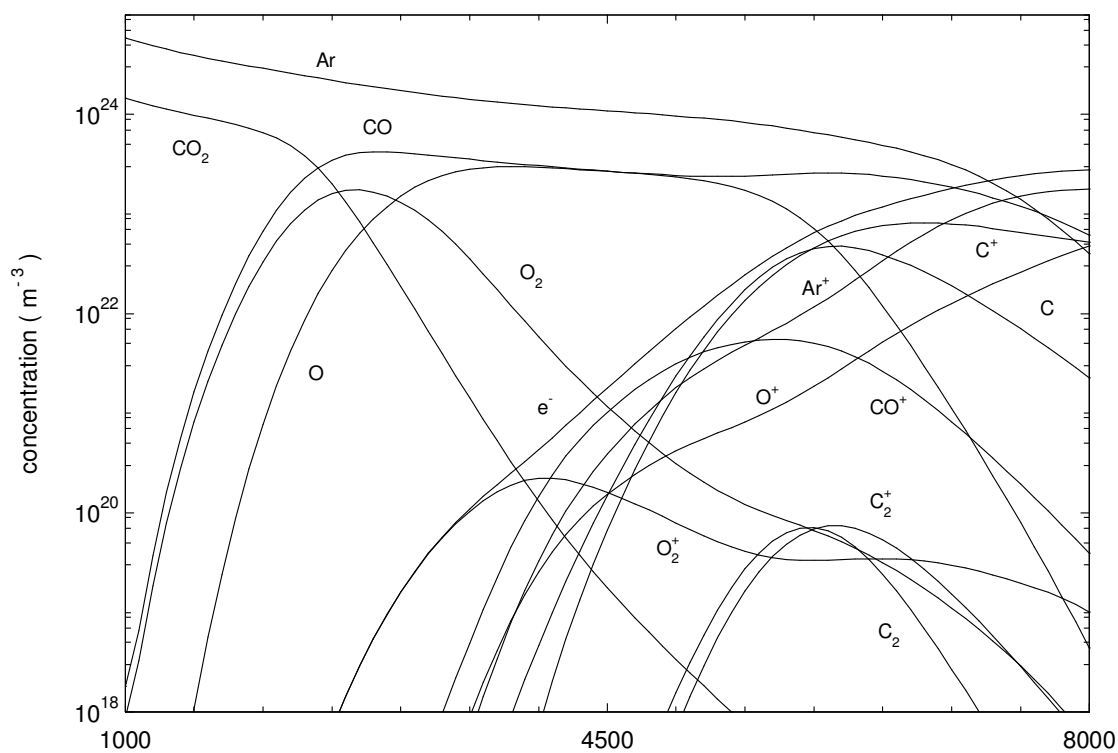


Figure II.21 : Composition d'un mélange argon CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour un déséquilibre $\theta = 2$, à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes (K).

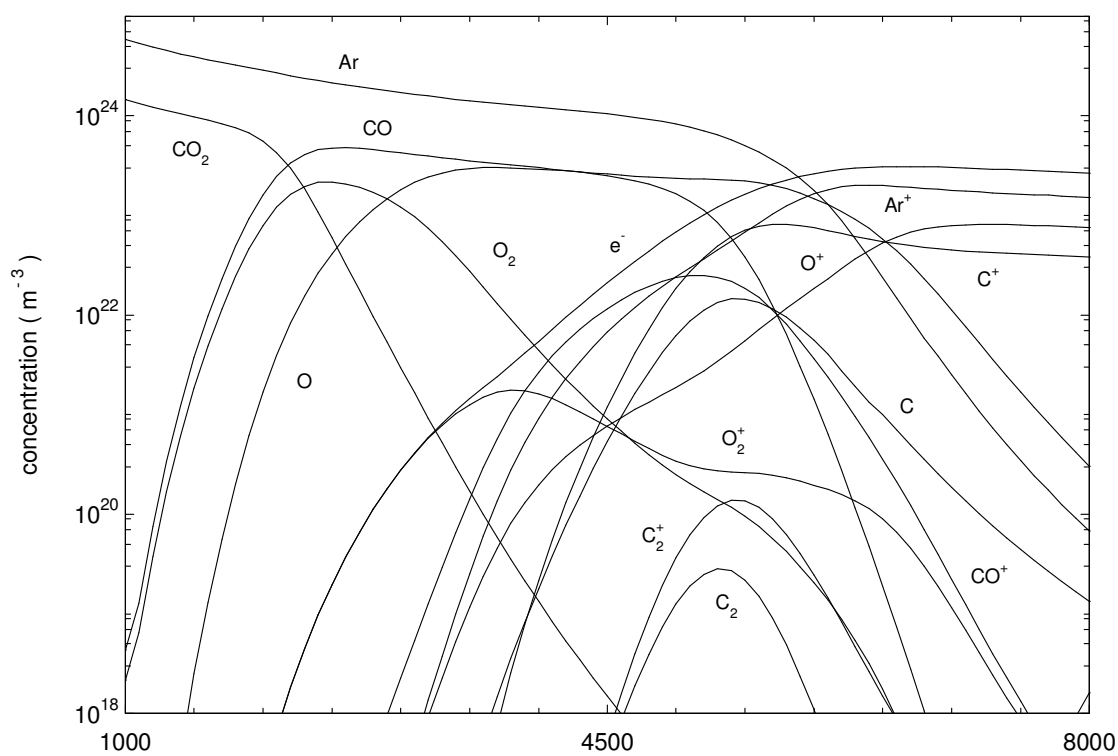


Figure II.22 : Composition d'un mélange argon CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour un déséquilibre $\theta = 2,5$ à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes (K).

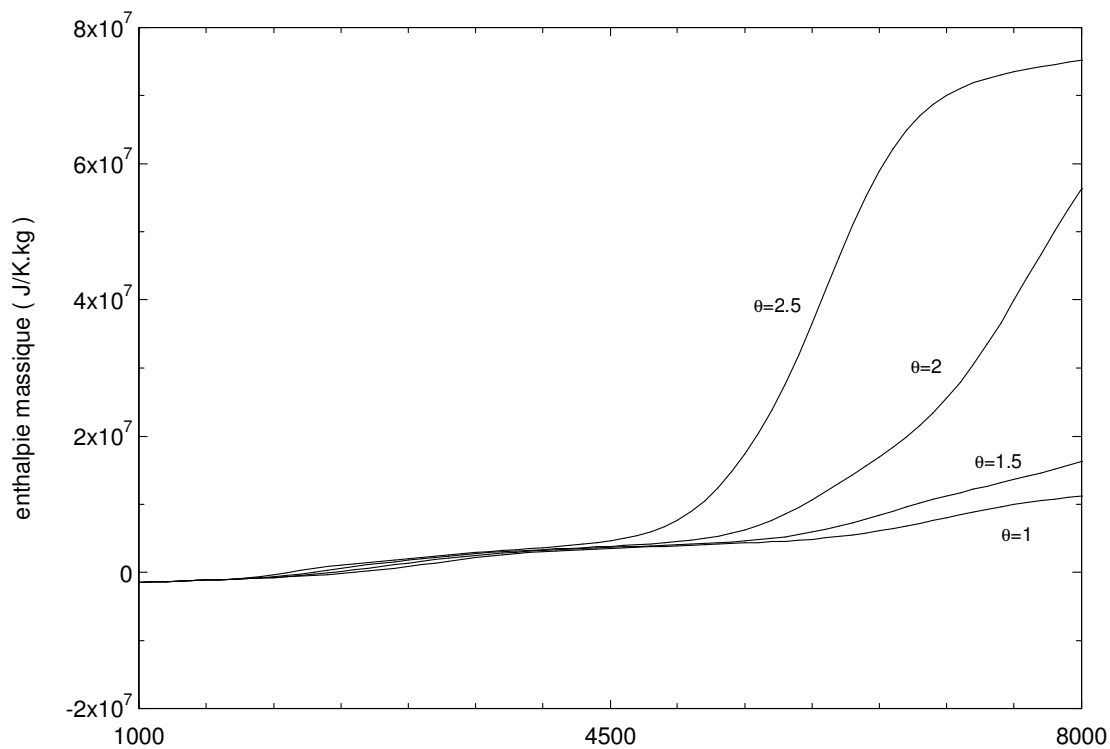


Figure II.23 : Enthalpie massique pour différents déséquilibres thermiques en fonction de la température des espèces lourdes (K).

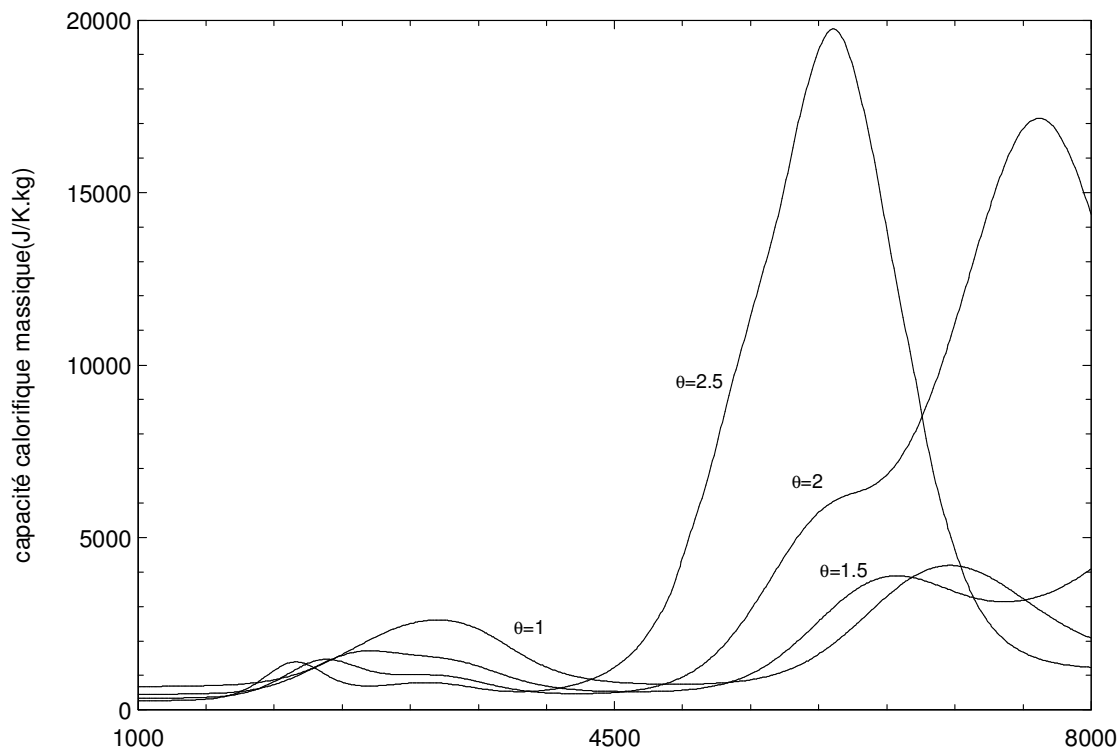


Figure II.24 : Capacité calorifique massique pour différents déséquilibres thermiques en fonction de la température des espèces lourdes (K).

II.7.2. Application à un modèle à trois températures

Le champ électrique appliqué au plasma agit sur les particules chargées. Les électrons beaucoup plus mobiles vont acquérir une énergie cinétique supérieure à celle des particules lourdes. Les espèces lourdes chargées vont être accélérées par le champ électrique. Les particules neutres vont recevoir de l'énergie par collisions avec les particules chargées. Ce transfert d'énergie sera beaucoup plus efficace avec les particules lourdes. Ces considérations nous permettent de supposer que le plasma peut relaxer vers trois températures. La plus basse qui T_{trn} correspond à la température de translation des espèces neutres, la plus élevée à la température de translation des électrons T_{tre-} , l'intermédiaire T_{trc} à celle des particules lourdes chargées.

Nous supposons que les températures internes des particules lourdes neutres relaxent vers la température de translation T_{trn} .

Lorsque les espèces chargées apparaissent les électrons ont des concentrations élevées. Nous supposons que les températures d'excitation électronique et de vibration sont relaxées vers la température de translation électronique.

Nous avons mené les calculs pour quatre déséquilibres de températures :

$$\text{déséquilibre 1 : } \begin{cases} 1,5 T_{trn} = T_{trc} \\ 1,5 T_{trc} = T_{tre-} \end{cases}$$

$$\text{déséquilibre 2 : } \begin{cases} 2 T_{trn} = T_{trc} \\ 2 T_{trc} = T_{tre-} \end{cases}$$

$$\text{déséquilibre 3 : } \begin{cases} 1,5 T_{trn} = T_{trc} \\ 2 T_{trc} = T_{tre-} \end{cases}$$

$$\text{déséquilibre 4 : } \begin{cases} 2 T_{trn} = T_{trc} \\ 1,5 T_{trc} = T_{tre-} \end{cases}$$

Pour les quatre déséquilibres, par hypothèse, les températures internes et de translation sont identiques pour les espèces lourdes neutres. Par conséquent comme le montre la comparaison des figures II.25 à II.28, la dissociation de CO_2 s'effectue à la même température pour les quatre déséquilibres.

L'énergie des électrons est très supérieure pour le déséquilibre 2, les réactions d'ionisation vont avoir lieu à plus basse température de translation des neutres.

Nous pouvons faire la même remarque pour le déséquilibre 3 par rapport au déséquilibre 4.

L'enthalpie devient différente pour les températures T_{trn} supérieures à 3 000 K (Fig. II.29). En effet, pour ces températures les concentrations obtenues par les quatre hypothèses sont très différentes.

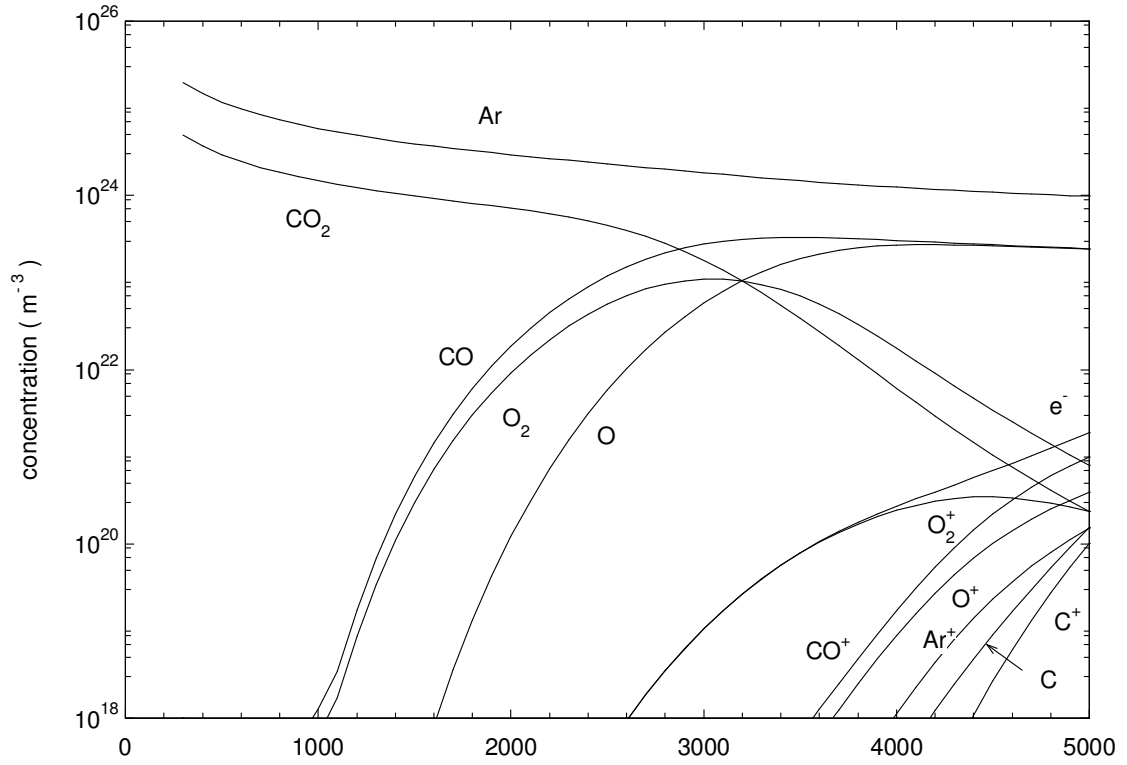


Figure II.25 : Composition d'un mélange Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour le déséquilibre : $1,5 T_{trn} = 1,5 T_{trc} = T_{tr e-}$, en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K).

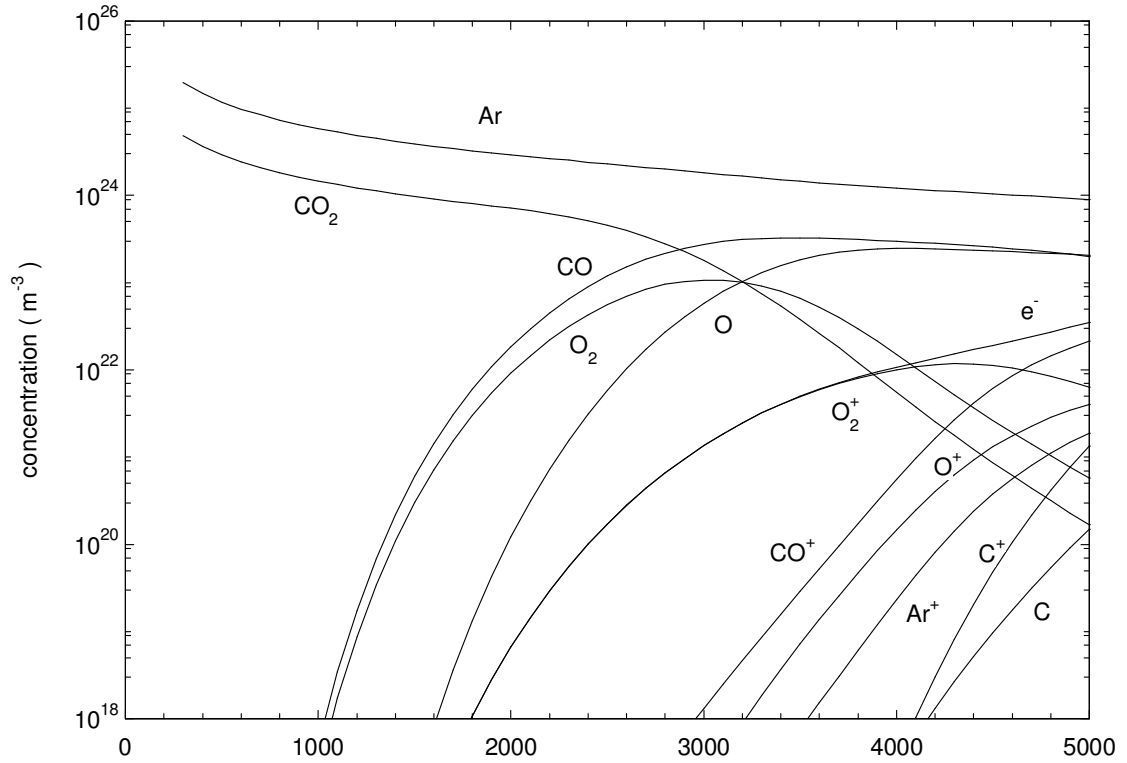


Figure II.26 : Composition d'un mélange Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour le déséquilibre : $2 T_{trn} = 2 T_{trc} = T_{tr e-}$, en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K).

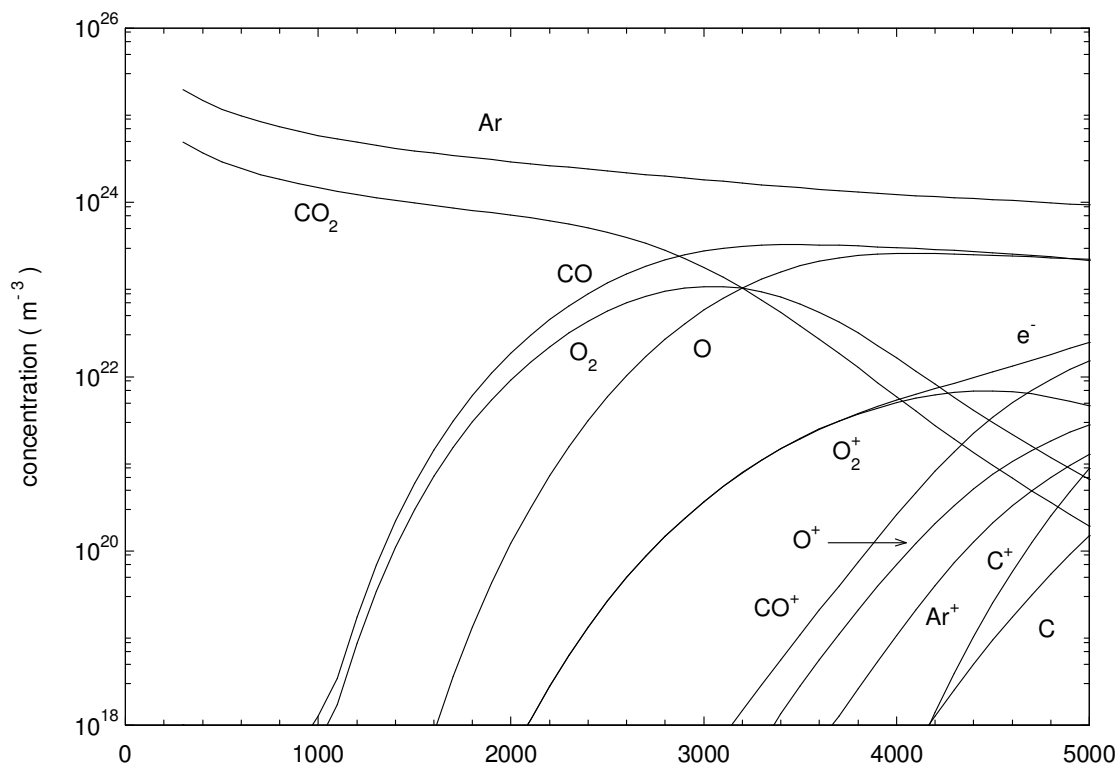


Figure II.27 : Composition d'un mélange Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour le déséquilibre : $2T_{trn} = 1.5T_{trc} = T_{tre-}$ en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K)

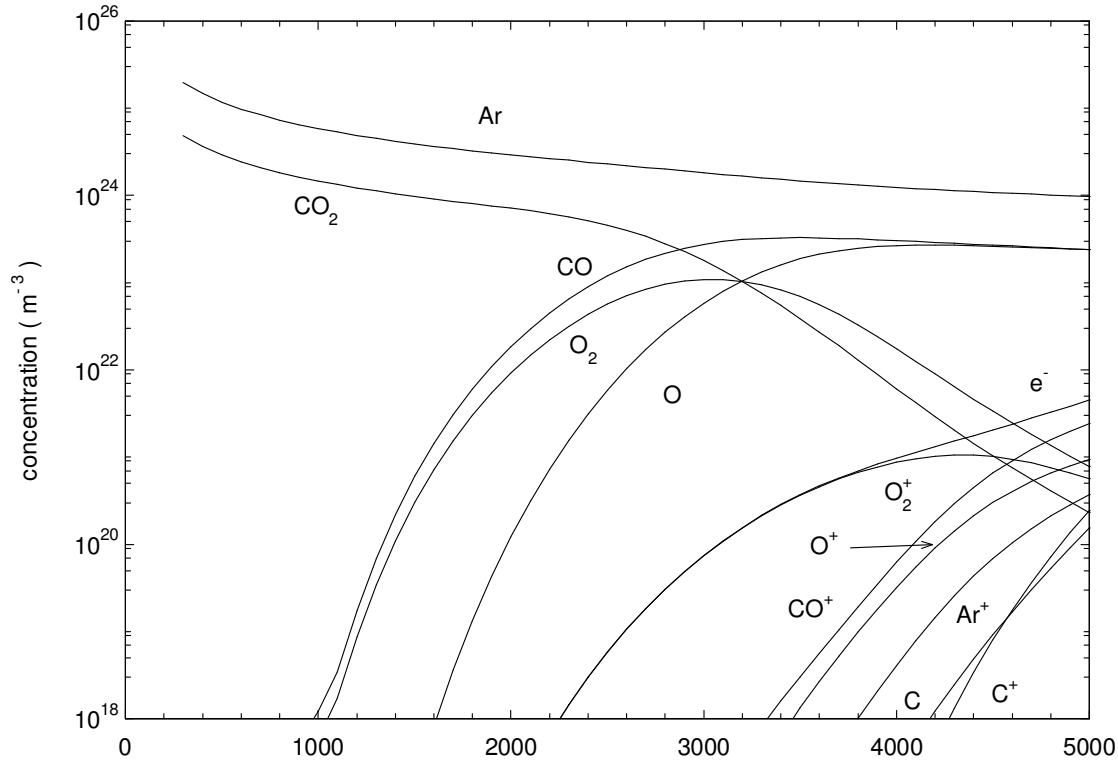


Figure II.28 : Composition d'un mélange Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour le déséquilibre : $1,5T_{trn} = 2T_{trc} = T_{tre-}$ en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K)

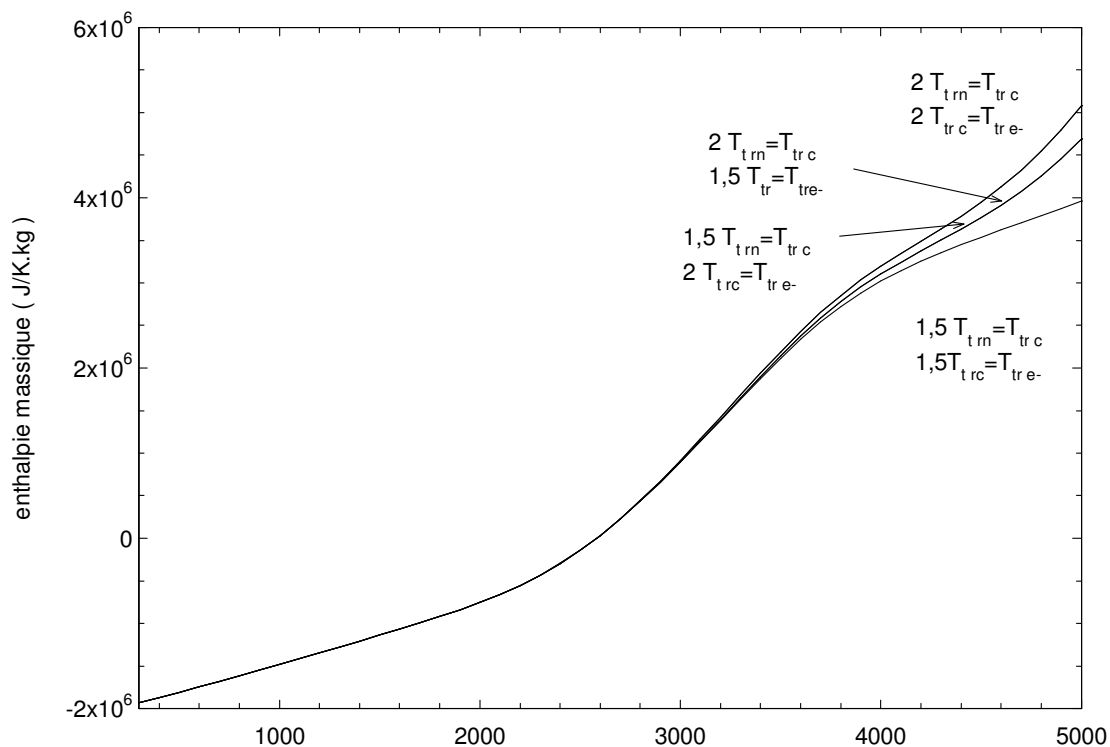


Figure II.29 :Enthalpie massique d'un plasma Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour différents déséquilibres de températures en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K).

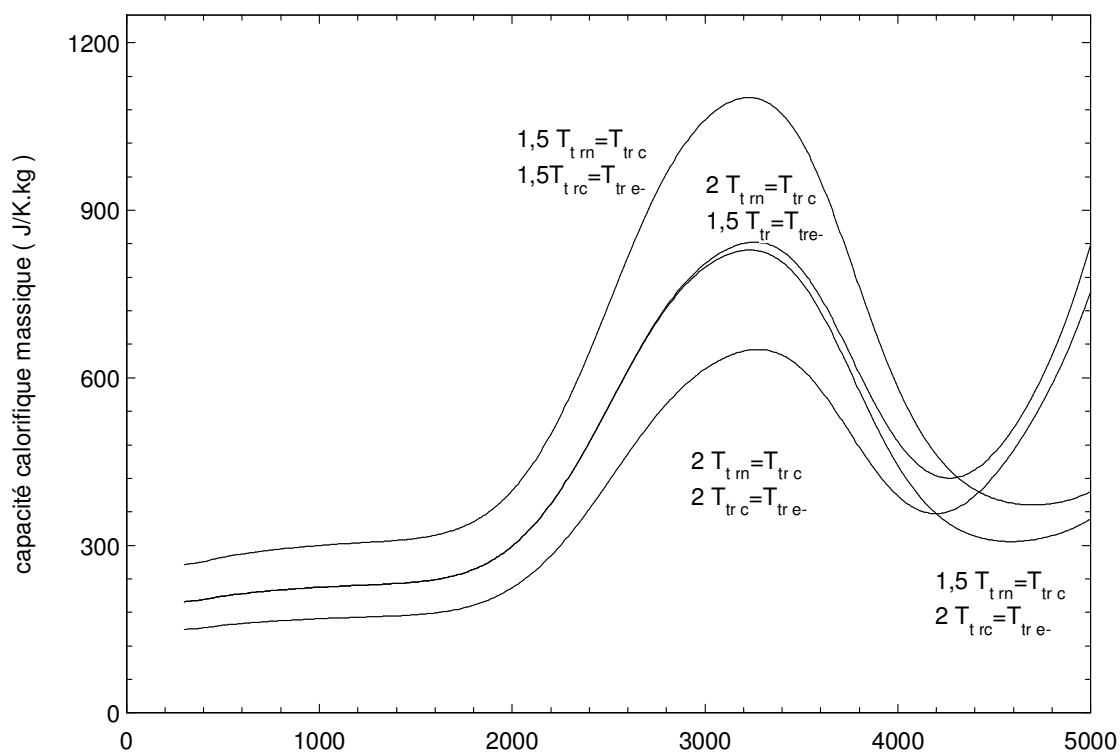


Figure II.30 :Capacité calorifique massique d'un plasma Ar-CO₂ (Ar 80%, 20% CO₂) pour différents déséquilibres de températures en fonction de la température des espèces neutres T_{trn} (K).

CHAPITRE III

CALCUL DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DANS UN PLASMA THERMIQUE HORS D'EQUILIBRE THERMIQUE

APPLICATION AU PLASMA D'AZOTE

INTRODUCTION

La loi d'action de masse (Loi de Saha, Loi de Guldberg et Waage) permet à l'équilibre thermodynamique de déterminer les concentrations.

Dans ce chapitre nous établissons la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique. Nous la comparons à celle utilisée par différents auteurs pour leurs calculs de concentration [Aub-1, Bon-1, Eym-1, Mex-1]. Ensuite nous comparons ces résultats avec ceux obtenus par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

Une méthode dite pseudo-cinétique [Aub-1, Ric-1] est parfois utilisée pour déterminer les concentrations à l'équilibre chimique, à l'équilibre thermique et hors d'équilibre thermique. Nous comparons les concentrations obtenues avec cette méthode et la loi d'action de masse. Nous expliquons les différences obtenues.

Finalement nous montrons que les calculs relatifs aux réactions chimiques sont sensibles aux hypothèses de température interne et au déséquilibre thermique.

III.1. LOI D'ACTION DE MASSE

Les plasmas sont le siège d'un grand nombre de réactions chimiques que l'on peut écrire sous la forme :



où v_j^i, v_j^d sont les coefficients stoechiométriques des réactions inverses et directes, N est le nombre d'espèces chimiques présentes dans le mélange, A_j représente le symbole de l'espèce chimique j .

Si les conditions externes aux plasmas (pression, températures) sont maintenues constantes par exemple par la pression atmosphérique et par le champ électrique, l'équilibre chimique est atteint lorsque les fonctions d'état sont invariables. Par conséquent, nous pouvons écrire pour l'enthalpie libre :

$$\left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i \right)_{N_{j \neq i}} \right)_{T, P} = 0 \quad (\text{III.2})$$

dN_i est la variation du nombre d'espèce i . Pour la réaction (III.1) nous avons :

$$dN_i = v_i \quad (\text{III.3})$$

En introduisant les potentiels chimiques, la relation III.2 devient :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i v_i = 0 \quad (\text{III.4})$$

Au chapitre I et II (§ I.1, § II.1), nous avons vu que le potentiel chimique μ_i s'exprimait en fonction du potentiel chimique calculé à la pression de référence P^0 :

- à l'équilibre thermique :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{P_i}{P^o} \quad (\text{III.5})$$

- avec un déséquilibre thermique :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT_{tri} \ln \frac{P_i}{P^o} \quad (\text{III.6})$$

Le potentiel chimique μ_i^0 s'exprime en fonction des fonctions de partition. La relation (III.4) devient :

- à l'équilibre thermique :

$$\prod_i n_i^{v_i} = e^{-\sum_i v_i e_i^0 / RT} \prod_i \left(\frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} z_{\text{int}}^{v_i} \quad (\text{III.7})$$

- avec un déséquilibre thermique :

$$\prod_i (n_i)^{RT_{tri} v_i} = e^{-\sum_i v_i e_i^0} \prod_i \left(\frac{2\pi m_i k T_{tri}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{\text{rot}i}^{R v_i T_{tri}} z_{\text{vib}i}^{R v_i T_{tri}} z_{\text{ex}i}^{R v_i T_{tri}}}{z_{\text{int}i}^{R v_i T_{tri}}} \quad (\text{III.8})$$

Nous remarquons qu'à l'équilibre thermique nous retrouvons la formule III.7. Ces deux relations constituent les lois d'action de masse qui gouvernent l'équilibre des constituants d'une réaction chimique à l'équilibre thermique et hors d'équilibre thermique.

Si nous appliquons la formule III.8 à l'ionisation :



Nous retrouvons la loi de Saha :

$$\frac{n_{A^+} n_{e^-}}{n_A} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e^-} k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{\text{int} A^+}}{z_{\text{int} A}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

où E_i est l'énergie d'ionisation.

De même si nous appliquons la formule III.8 à la dissociation du type :



nous retrouvons la loi de Guldberg et Waage :

$$\frac{n_{A+} n_A}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi k T m_A m_B}{h^2} \right)^{3/2} \frac{z_{\text{int } A} z_{\text{int } B}}{z_{\text{int } AB}} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{III.12})$$

où E_d représente l'énergie de dissociation de la molécule AB.

La loi d'action de masse hors d'équilibre thermique est similaire à celle établie par Potapov [Pot-1]. Nous retrouvons, en posant les mêmes hypothèses de températures internes, les relations utilisées par de nombreux auteurs [Aub-1, Bon-1, Mex-1, Eym-1] sous le nom d'équation de Saha modifiée pour effectuer les calculs de composition. Dans ce cas les hypothèses sur les températures internes sont les suivantes :

$$\begin{cases} T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{ex diat}} = T_{\text{trl}} = T_l \\ T_{\text{tre-}} = T_{\text{ex at}} = \theta T_{\text{trl}} = T_{e-} \end{cases}$$

Dans ces conditions, nous sommes conduits aux relations suivantes :

- pour l'ionisation d'une espèce atomique :

$$n_{e-} \left(\frac{n_{A+}}{n_A} \right)^{1/\theta} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e-} k T_{e-}}{h^2} \right)^{3/2} \frac{z_{\text{int } A^+}(T_{e-})}{z_{\text{int } A}(T_{e-})} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{e-}}\right) \quad (\text{III.13})$$

- pour l'ionisation d'une espèce polyatomique :

$$n_{e-} \left(\frac{n_{B+}}{n_B} \right)^{1/\theta} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e-} k T_{e-}}{h^2} \right)^{3/2} \frac{z_{\text{int } B^+}(T_l)}{z_{\text{int } B}(T_l)} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{e-}}\right) \quad (\text{III.14})$$

- pour la dissociation d'une espèce diatomique :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi k T_l m_A m_B}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\left(z_{\text{int } A}(T_{e-}) z_{\text{int } B}(T_{e-}) \right)^\theta}{z_{\text{int } AB}(T_l)} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_l}\right) \quad (\text{III.15})$$

La résolution de ce système d'équations (choisies selon le cas à étudier) consiste à rechercher les concentrations qui rendent la dérivée de l'enthalpie libre nulle pour chaque réaction chimique, ce qui revient à rechercher le minimum de l'enthalpie libre pour chaque réaction.

Par contre la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre, que nous avons employée dans les chapitres précédents, consiste à trouver les concentrations qui rendent minimale l'enthalpie libre de l'ensemble du mélange.

III.2 METHODE PSEUDO-CINETIQUE

La vitesse d'avancement de la réaction l est définie par la relation :

$$\frac{d}{dt} \xi_l = k_d^l \prod_i n_i^{v_{di}^l} - k_i^l \prod_i n_i^{v_{ii}^l} \quad (\text{III.16})$$

où k_d^l et k_i^l sont les coefficients de réaction. Ces coefficients suivent la relation d'Arrhénius :

$$k_a = BT^s e^{-E_a/RT} \quad (\text{III.17})$$

où B et s sont des variables dépendant de la réaction. E_a est l'énergie d'activation. BT^s est appelé le facteur d'Arrhénius.

A l'équilibre chimique les réactions sont équilibrées. La vitesse d'avancement est nulle :

$$\frac{d}{dt} \xi_l = 0 \quad (\text{III.18})$$

La relation III.16 devient alors :

$$\ln\left(\frac{k_d^l}{k_i^l}\right) = \ln\left(\prod_i n_i^{v_i^l}\right) = \ln(K_l(T)) \quad (\text{III.19})$$

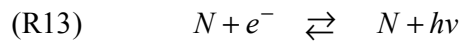
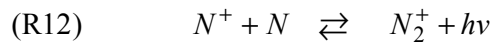
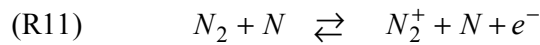
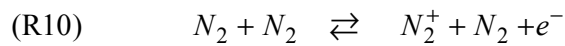
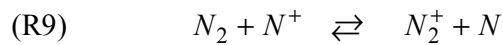
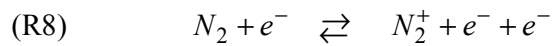
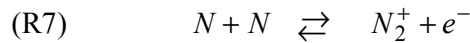
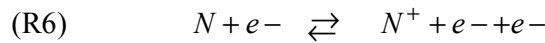
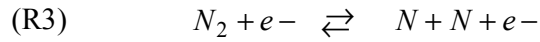
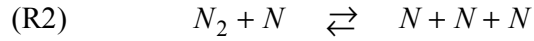
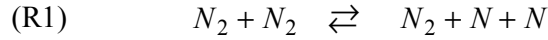
où $v^l = v_d^l - v_i^l$. $K_l(T)$ est la constante d'équilibre de la réaction.

A l'équilibre thermique lorsque les réactions chimiques sont équilibrées, nous devons retrouver les concentrations obtenues par la loi d'action de masse. Les coefficients de réaction sont mal déterminés, les différences notées dans la littérature peuvent être supérieures à un facteur 10^6 [Cay-1, Dan-1, Las-1]. Par conséquent, ils sont calculés l'un par rapport à l'autre (coefficient direct en fonction du coefficient inverse et vice-versa) grâce à la loi d'action de masse. Nous aurons besoin de connaître un seul coefficient de réaction par réaction.

Lorsque tous les coefficients de réactions inverses et directes ont été déterminés en fonction de la température T à l'équilibre thermique, la méthode pseudo-cinétique [Aub-1, Ric-1] hors d'équilibre thermique consiste à déterminer les concentrations à partir de la relation III.19. La température T du coefficient de réaction sera choisie égale à T_e^- s'il y a des électrons et T_l s'il y a uniquement des particules lourdes dans la réaction.

III.3 APPLICATION A UN PLASMA D'AZOTE

Nous prenons en compte 13 réactions chimiques [Dan-1, Las-1] :



Le tableau III.1 donne les températures de réaction directe et inverse, les coefficients de réaction utilisés [Dan-1, Las-1] et l'ordre de la réaction.

Pour éviter les solutions multiples nous introduisons deux conditions supplémentaires :

- la neutralité électrique : $\sum_{i=1}^N n_i q_i = 0$ (III.20)

- la contrainte de pression : $P = \sum_{i=1}^N n_i k T_{tr i}$ (III.21)

Réaction	Coefficients de réaction		Température		Ordre de la réaction
	direct k_d	inverse k_i	direct	inverse	
R 1	$7,97 \cdot 10^{-13} T^{-0,5} e^{-113200/T}$		T_l	T_l	1
R 2	$2,49 \cdot 10^{-8} T^{-1,5} e^{-113260/T}$		T_l	T_l	1
R 3	$3,19 \cdot 10^{-13} T^{-0,5} e^{-113260/T}$		T_{e-}	T_{e-}	1
R 4		$1,66 \cdot 10^{-35} T^{-2,5}$	T_l	T_{e-}	2
R 5		$5,52 \cdot 10^{-34} T^{-2,5}$	T_l	T_{e-}	2
R 6		$1,46 \cdot 10^{-34} T^{-1}$	T_{e-}	T_{e-}	2
R 7		$1,59 \cdot 10^{-8} T^{-1,5}$	T_l	T_{e-}	1
R 8		$3,31 \cdot 10^{-45} T^{-0,5}$	T_{e-}	T_{e-}	2
R 9		$8,30 \cdot 10^{-15} T^{-0,5}$	T_l	T_l	1
R 10		$6,24 \cdot 10^{-34} T^{-2,5}$	T_l	T_{e-}	2
R 11	$1,66 \cdot 10^{-35} T^{-2,5}$		T_l	T_{e-}	2
R 12	$1,66 \cdot 10^{-19}$		T_l	T_{e-}	1
R 13	$2,15 \cdot 10^{-16} T^{-0,75}$		T_{e-}	T_{e-}	1

Tableau III.1 : Coefficients de réaction ($m^{-3})^{\text{ordre}}/s$ [An-1, Las-1] et les températures de réaction (K) pour les 13 réactions chimiques prises en compte dans l'azote.

Le système sera composé des équations III.19, III.20 et III.21 pour la méthode pseudo-cinétique et par les équations III.8, III.20, III.21 pour les lois d'action de masse.

Le système est résolu par une méthode numérique du type Newton-Rapson. Cette méthode numérique est facile à programmer mais elle nécessite la connaissance des concentrations initiales proches du résultat final pour qu'elle puisse converger.

Puisque les coefficients de réaction sont calculés l'un par rapport à l'autre en utilisant la loi d'action de masse à l'équilibre thermique, il est évident que l'on doit retrouver les mêmes concentrations que celles obtenues directement par la loi d'action de masse (Fig III.1). Afin de comparer les trois méthodes employées (loi d'action de masse, minimisation de l'enthalpie libre et théorie pseudo-cinétique), nous avons représenté sur la figure III.1 les concentrations d'un plasma d'azote à l'ETL. L'analyse des résultats montre un parfait accord entre les trois méthodes.

De plus, puisque les résultats sont identiques pour la méthode employant la loi d'action de masse et celle employant la minimisation de l'enthalpie libre, la valeur minimale de l'enthalpie libre correspond à un état où serait réalisé l'équilibre des réactions chimiques.

Dans le cas des plasmas en déséquilibre thermique, les concentrations calculées en utilisant la loi d'action de masse (eq. III.8) et celles obtenues en utilisant la méthode pseudo-cinétique sont complètement différentes (Fig. III.2 à III.9). Aucune des hypothèses de températures internes (Fig. II.11) ne permet de s'approcher de la composition obtenue avec la méthode pseudo-cinétique. La méthode pseudo-cinétique est beaucoup moins sensible au déséquilibre thermique.

Réaction	Coefficient de réaction direct k_d	Coefficient de réaction inverse k_i	Température de la constante d'équilibre	Ordre
R 1	$7,97 \cdot 10^{17} T_l^{-0,5} \exp(-\frac{113200}{T_e} - 1 + \frac{T_l}{T_e})$		T_l	1
R 2	$2,49 \cdot 10^{-8} T_l^{-1,5} \exp(-\frac{113260}{T_e} - 1 + \frac{T_l}{T_e})$		T_l	1
R 3	$3,19 \cdot 10^{-0,5} T_e^{-0,5} \exp(-\frac{113220}{T_e})$		T_{e-}	1
R 4		$1,66 \cdot 10^{-35} ((T_e T_h)^{\frac{1}{2}})^{-2,5}$	T_l	2
R 5		$5,52 \cdot 10^{-34} ((T_l T_e)^{\frac{1}{2}})^{-2,5}$	T_l	2
R 6		$1,46 \cdot 10^{-34} T_e^{-1}$	T_{e-}	2
R 7		$1,59 \cdot 10^{-8} T_e^{-1,5}$	T_l	1
R 8		$3,31 \cdot 10^{-45} T_e^{0,5}$	T_{e-}	2
R 9		$8,30 \cdot 10^{-15} T_l^{-0,5}$	T_l	1
R 10		$6,24 \cdot 10^{-34} T_e^{-2,5}$	T_l	2
R 11		$1,66 \cdot 10^{-35} ((T_e T_h)^{\frac{1}{2}})^{-2,5}$	T_l	2
R 12	$1,66 \cdot 10^{-19}$		T_l	1
R 13	$2,15 \cdot 10^{-16} T_e^{-0,75}$		T_{e-}	1

Tableau II.2 : Coefficients de réaction (m^{-3})^{ordre}/s [Dan-1, Cay-1] et les températures de réaction (K) pour les 13 réactions chimiques prises en compte dans l'azote.

Les coefficients de réaction ne prennent pas en compte les déséquilibres thermiques. Certains auteurs [Dan-1, Cay-1] proposent de modifier les coefficients de réaction pour les prendre en compte. Les coefficients de réaction sont calculés l'un par rapport à l'autre grâce à la constante d'équilibre établie à l'équilibre thermique en fonction de la température. Cette dernière est choisie selon la présence ou non d'électrons dans la réaction (Tableau II.2). Par exemple pour la réaction 4, le coefficient inverse dépend de la température des électrons, la réaction directe ne s'effectue qu'entre particules lourdes son coefficient est calculé à la température des lourds :

$$k_d^l(T_l) = k_i^l(T_l) * K_l(T_l) \quad (\text{II.22})$$

Les résultats sont représentés sur les figures III.10 à III.11 comme dans le cas des coefficients de réaction à température unique (Fig. III.3, III.5, III.7, III.9), les concentrations des espèces ionisées sont très inférieures à celles obtenues par la minimisation de l'enthalpie libre. De plus avec les coefficients de réaction à deux températures la dissociation de l'azote s'effectue à plus basse température T_l . Il en est de même pour l'ionisation.

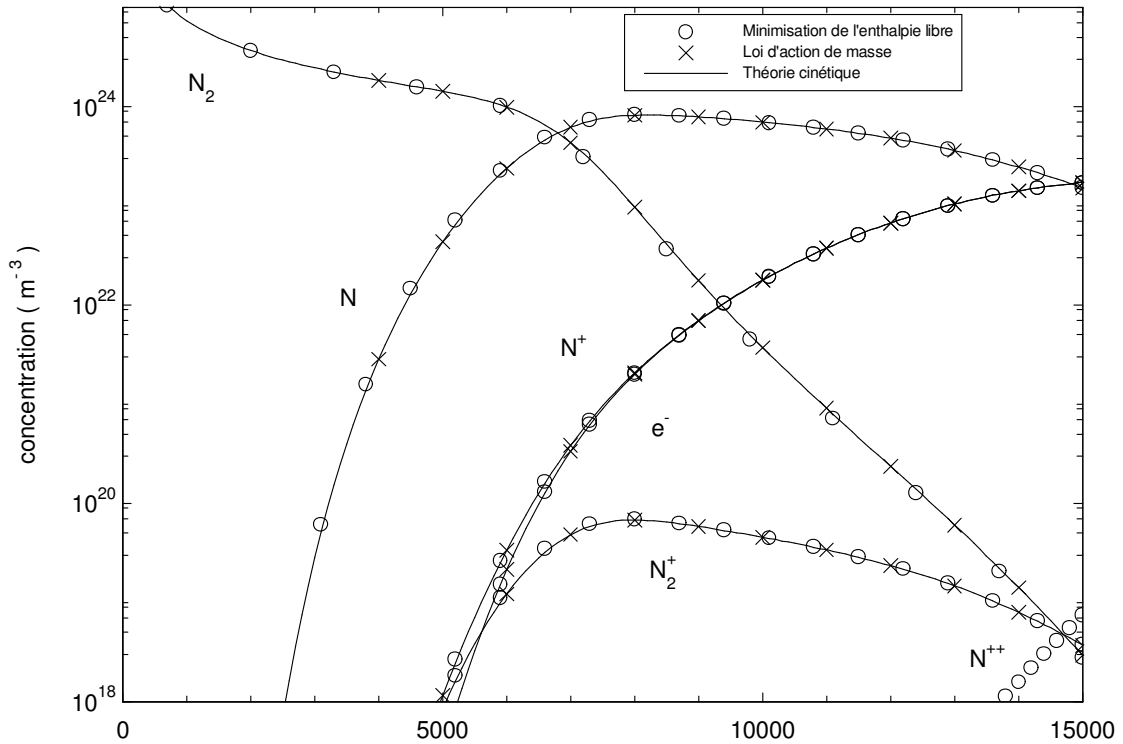


Figure III.1 Comparaison des concentrations d'un plasma d'azote obtenues par trois méthodes différentes à l'E.T.L. Les mêmes fonctions de partition ont été utilisées dans les trois calculs.

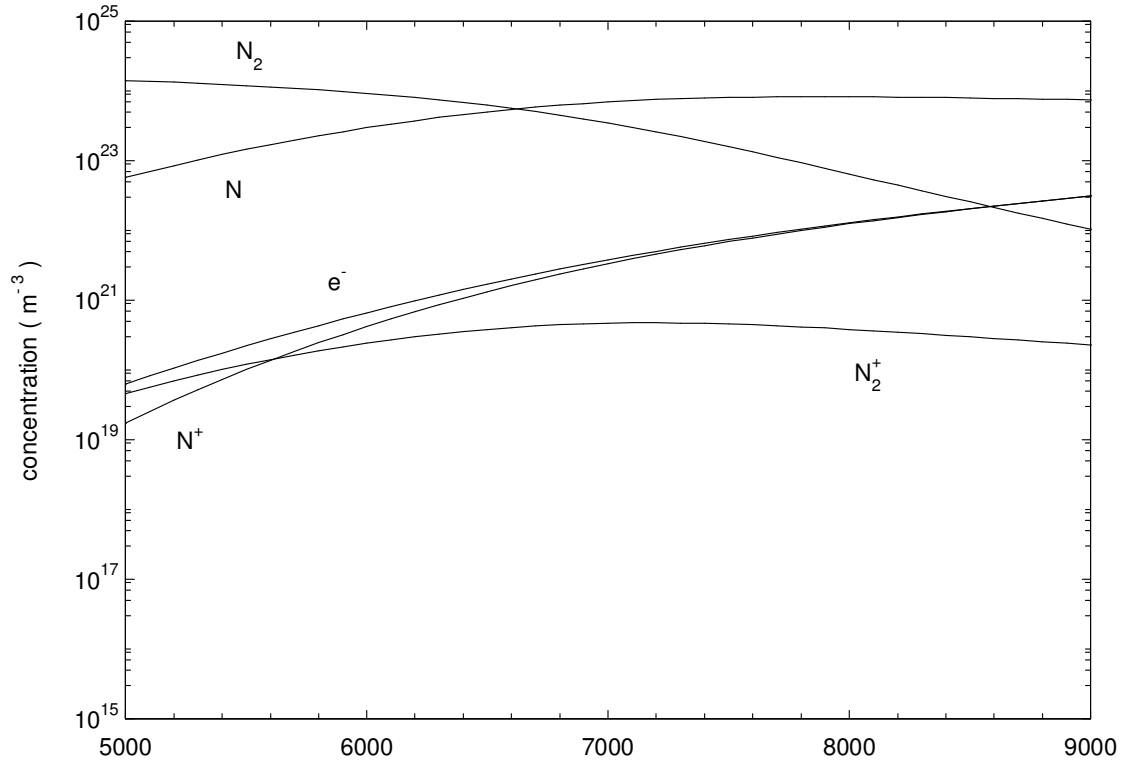


Figure III.2 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes. Cette composition est calculée avec la loi d'action de masse (eq III.8) et pour l'hypothèse de températures internes 4 (eq II.67) à la pression atmosphérique. La température électronique est 2000 K plus élevée que la température des espèces lourdes.

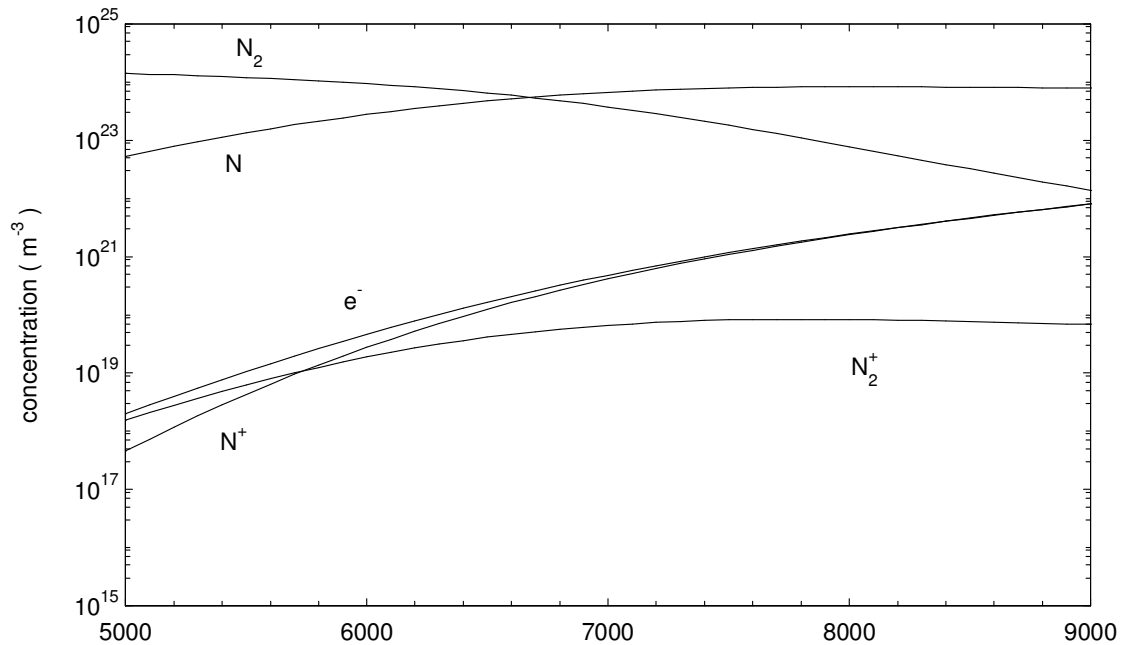


Figure III.3 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à une température (Tableau III.1). La température électronique T_{e^-} est 2000 K plus élevée que la température des espèces lourdes T_l .

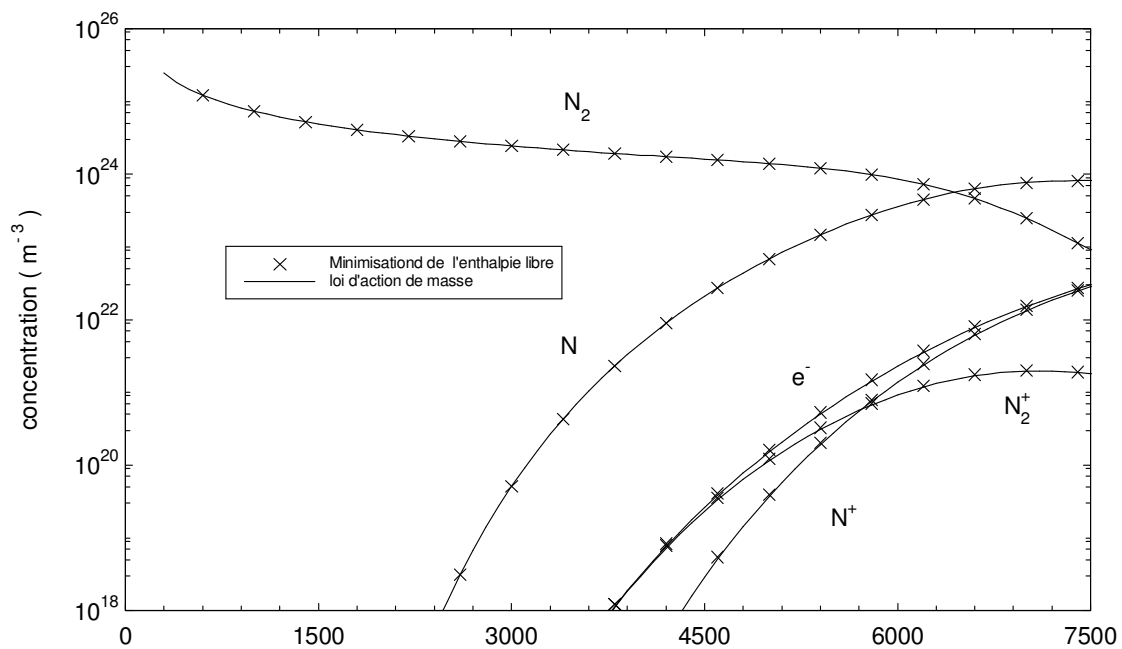


Figure III.4 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) pour l'hypothèse de températures internes 4 (eq II.67) et un déséquilibre de températures 1.5.

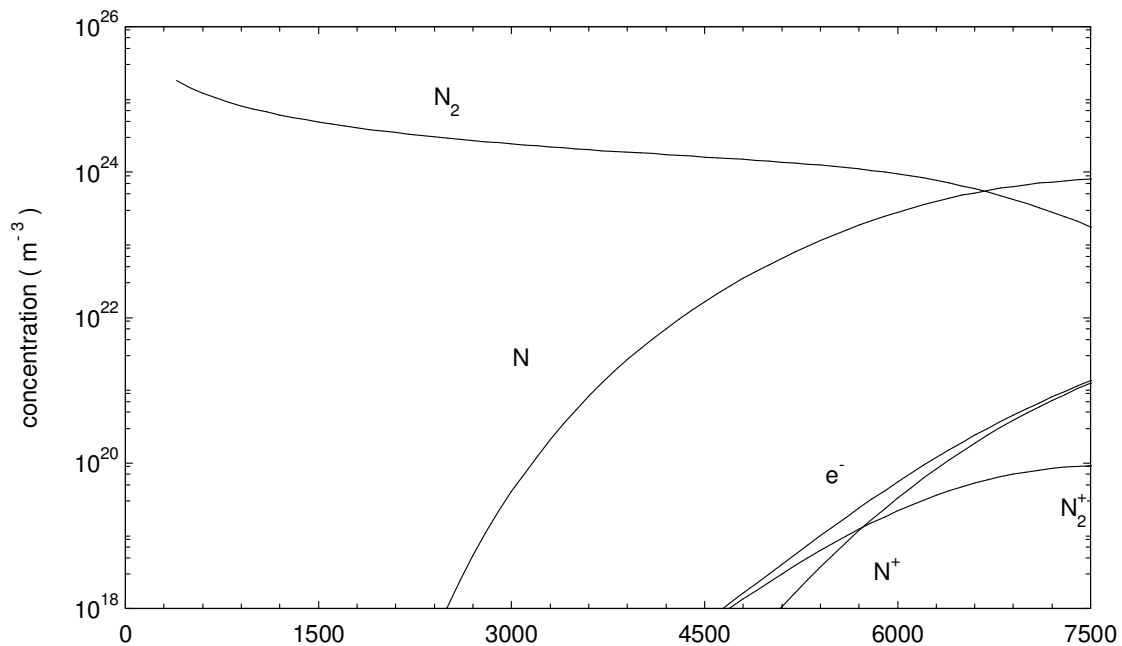


Figure III.5 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à une température (Tableau III.1). Le déséquilibre de température est de 1.5.

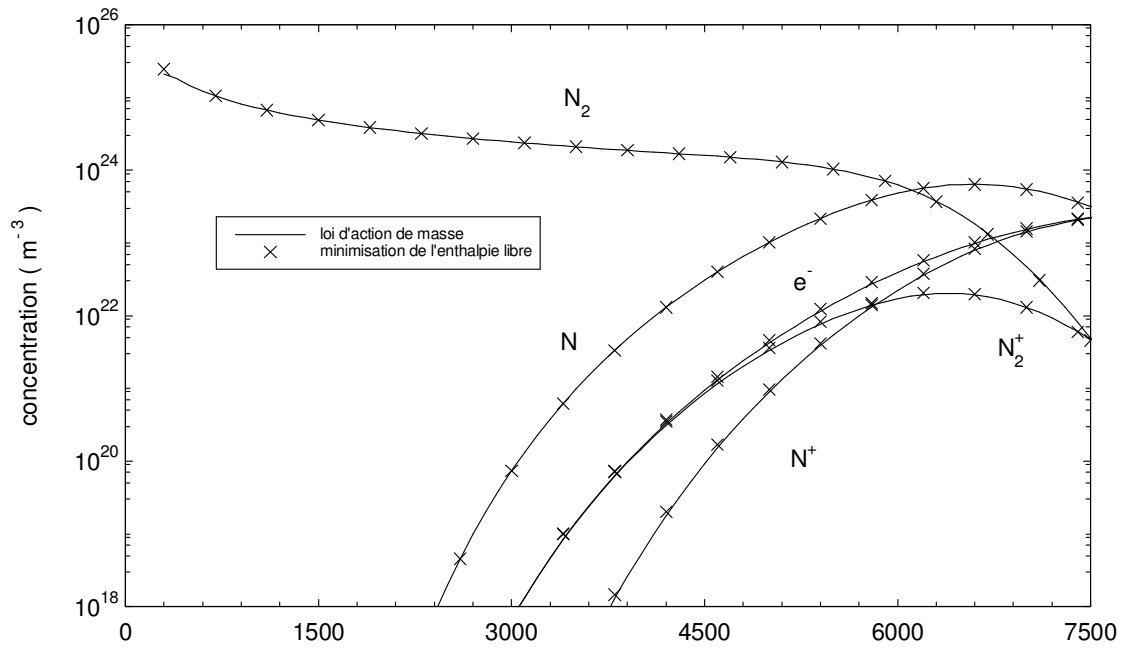


Figure III.6 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) pour l'hypothèse de températures internes 4 (eq II.67) et un déséquilibre de températures 2.

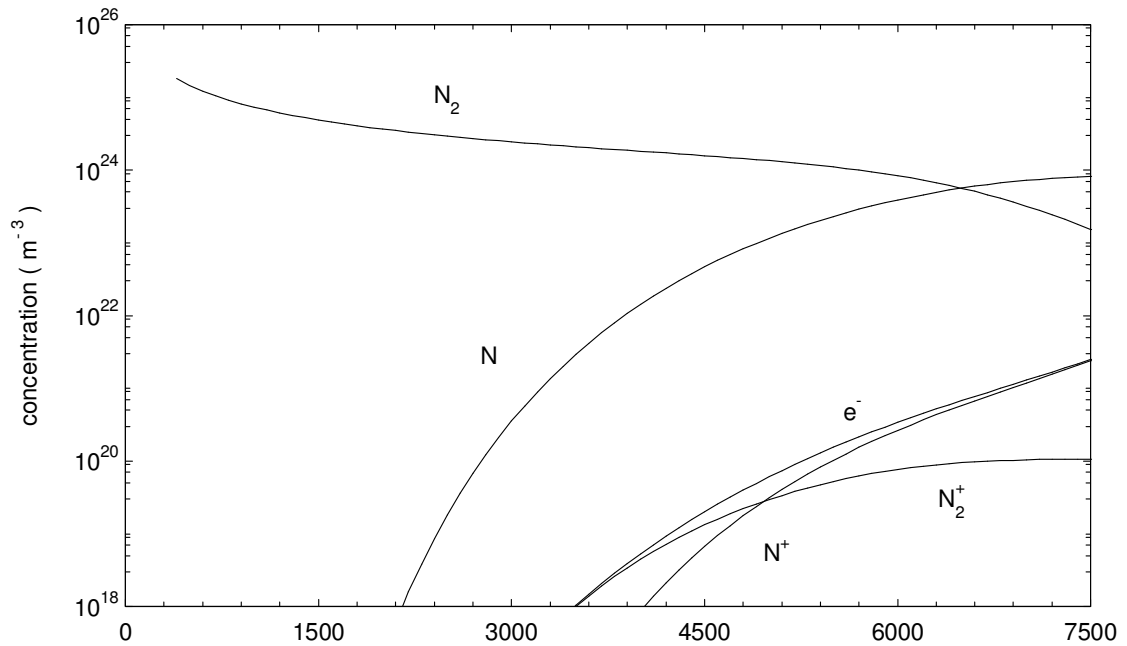


Figure III.7 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à une température (Tableau III.1). Le déséquilibre de température est de 2.

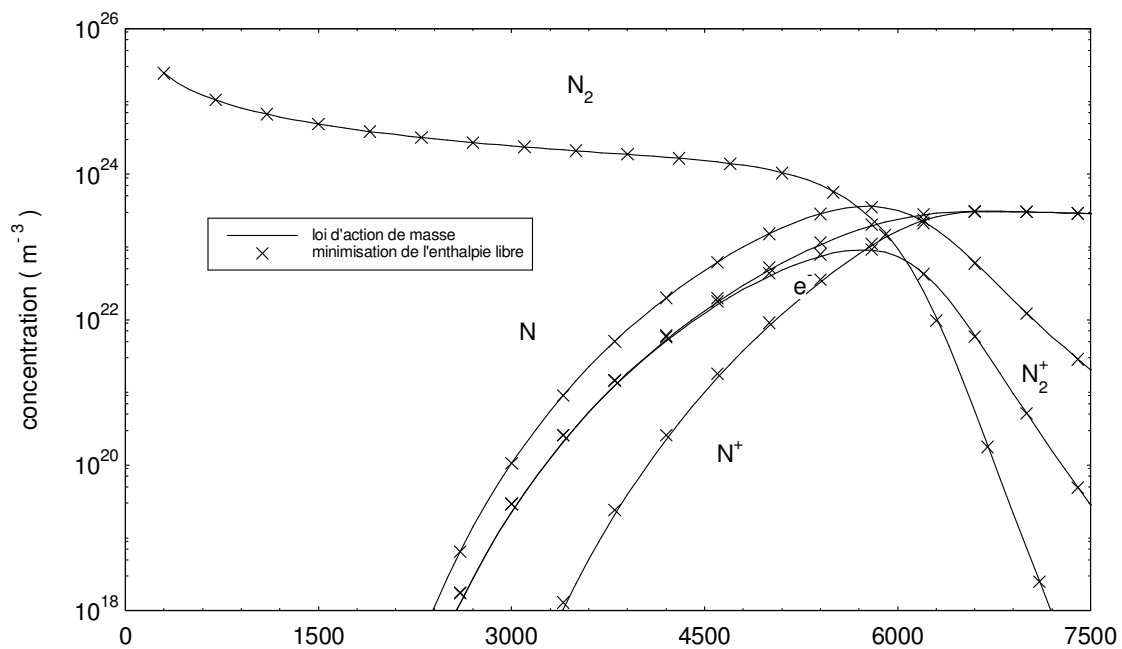


Figure III.8 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) pour l'hypothèse de températures internes 4 (eq II.67) et un déséquilibre de températures 2.5.

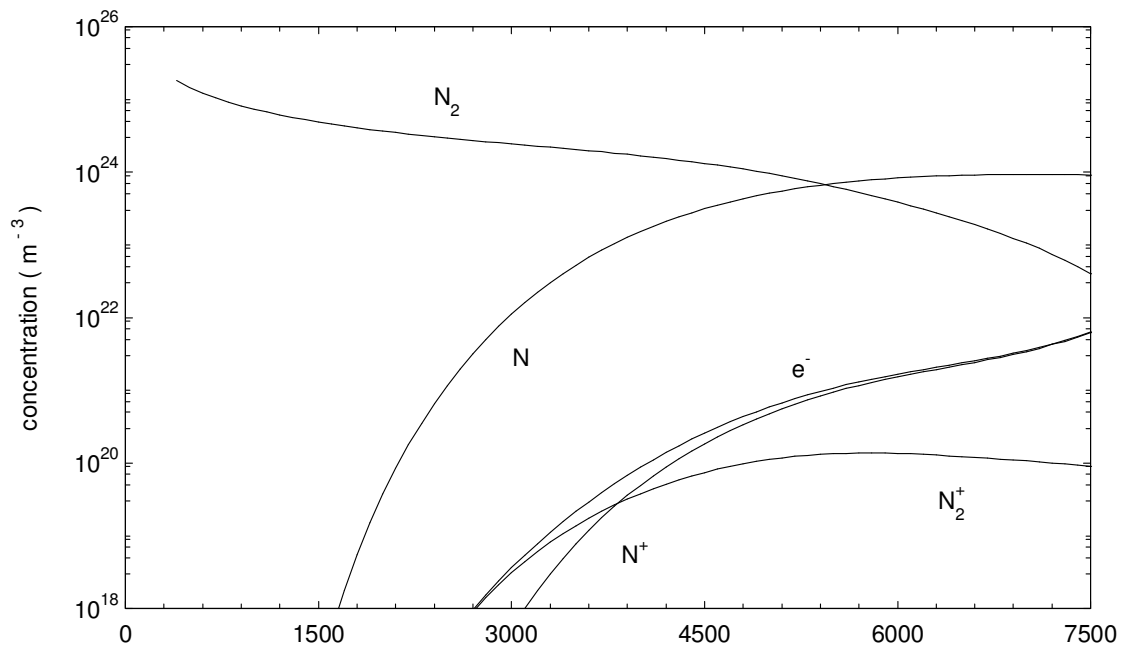


Figure III.9 : Composition d'un plasma d'azote en fonction de la température des espèces lourdes (K) calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à une température (Tableau III.1). Le déséquilibre de température est de 2.5.

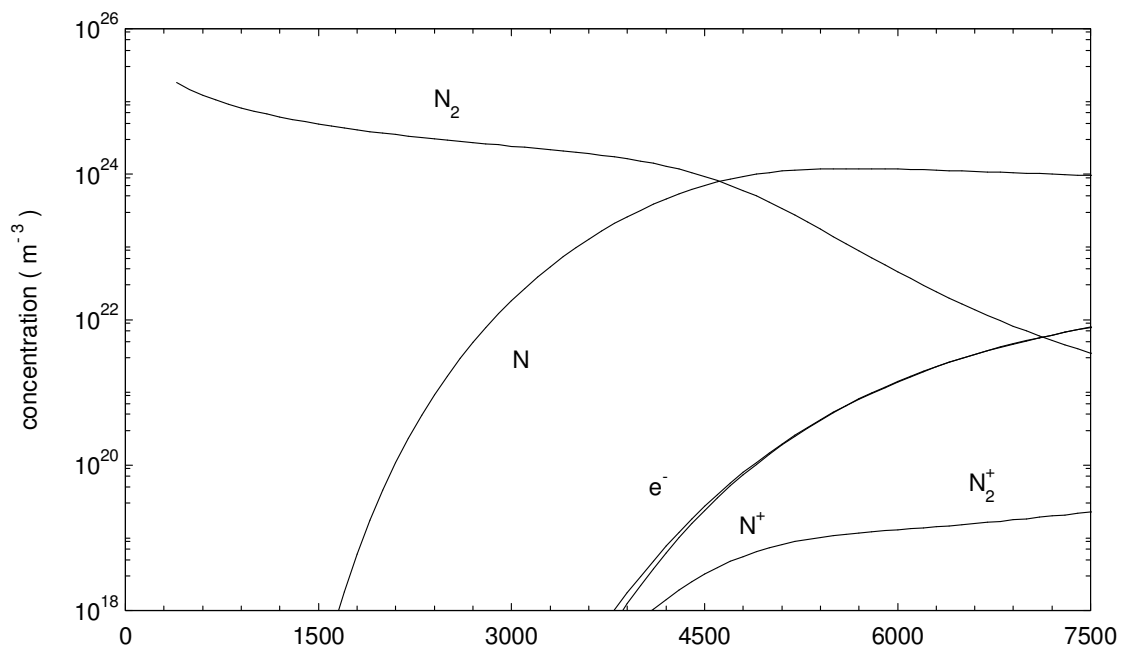


Figure III.10 : Composition d'un plasma d'azote à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à deux températures (Tableau III.2). Le déséquilibre de température est de 1.5.

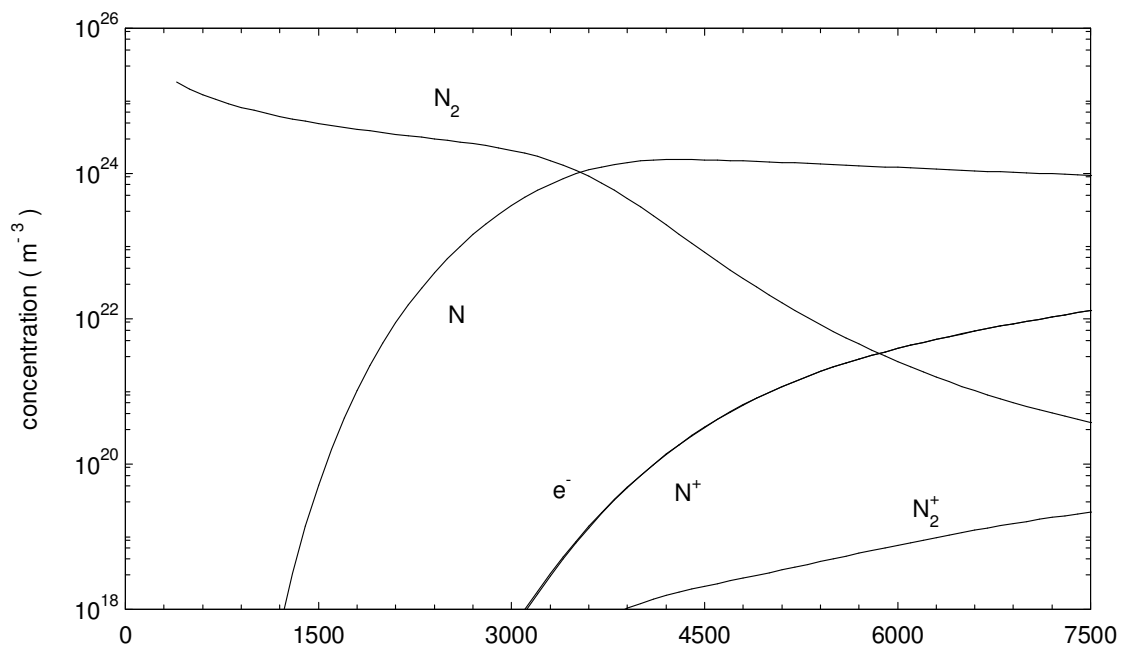


Figure III.11 : Composition d'un plasma d'azote à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à deux températures (Tableau III.2). Le déséquilibre de température est de 2.

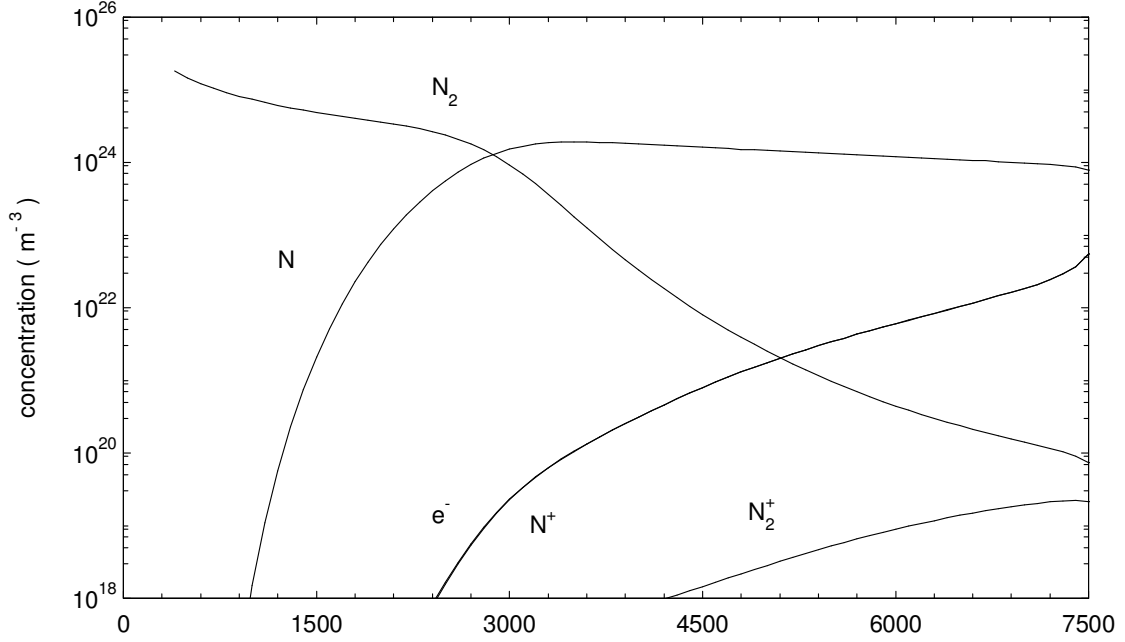


Figure III.12 : Composition d'un plasma d'azote à la pression atmosphérique en fonction de la température des espèces lourdes calculée avec la méthode pseudo-cinétique et les coefficients de réaction à deux températures (Tableau III.2). Le déséquilibre de température est de 2.5.

III.4. CALCUL DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS

La méthode généralement employée, pour le calcul de la variation des concentrations en fonction du temps, utilise les constantes de réaction calculées à l'équilibre thermique comme nous l'avons décrit au paragraphe I.1. Nous proposons ici de calculer la constante d'équilibre à partir de la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique (eq. III.9). En effet cette relation caractérise l'équilibre entre les constituants d'une réaction chimique.

L'équation d'évolution de l'espèce i est donnée par :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{l=1}^M \nu_{li} \frac{d\xi_l}{dt} \quad (\text{III.22})$$

où M est le nombre de réaction chimique.

Cette équation est résolue par une méthode numérique de Runge-Kutta.

La figure III.13 montre l'influence des hypothèses de températures internes sur l'évolution temporelle des concentrations.

A titre indicatif nous avons calculé l'évolution des concentrations avec la constante d'équilibre K_l établie à l'équilibre thermique (Fig III.14 et 15). La comparaison des figures III.14 et III.15 montre que l'évolution des concentrations dépend fortement des coefficients de réaction qui, nous le rappelons, sont très mal connus [Dan-1, Las-1, Cay-1].

Nous avons calculé l'évolution des concentrations en fonction du temps pour l'hypothèse de température 4 (cf. § II.6) dans un plasma d'azote pur pour différents déséquilibres thermiques (Fig. III.16 à III.19.) Ces calculs semblent indiquer que l'équilibre chimique est atteint d'autant plus rapidement que le déséquilibre thermique est grand pour une température des lourds donnée.

Comme le montre les figures III.20 et III.21, l'entropie et l'enthalpie augmentent durant les réactions chimiques. La première est en accord avec le second principe de la thermodynamique, la seconde est expliquée par l'enthalpie du mélange plus élevée pour un plasma que pour un gaz. Notons que la variation d'enthalpie entre l'état final et initial correspond à l'enthalpie fournie à l'azote N_2 pour réaliser les réactions. Ces figures montrent aussi que l'équilibre chimique est atteint lorsque les grandeurs thermodynamiques sont constantes pour un déséquilibre thermique et une pression fixés.

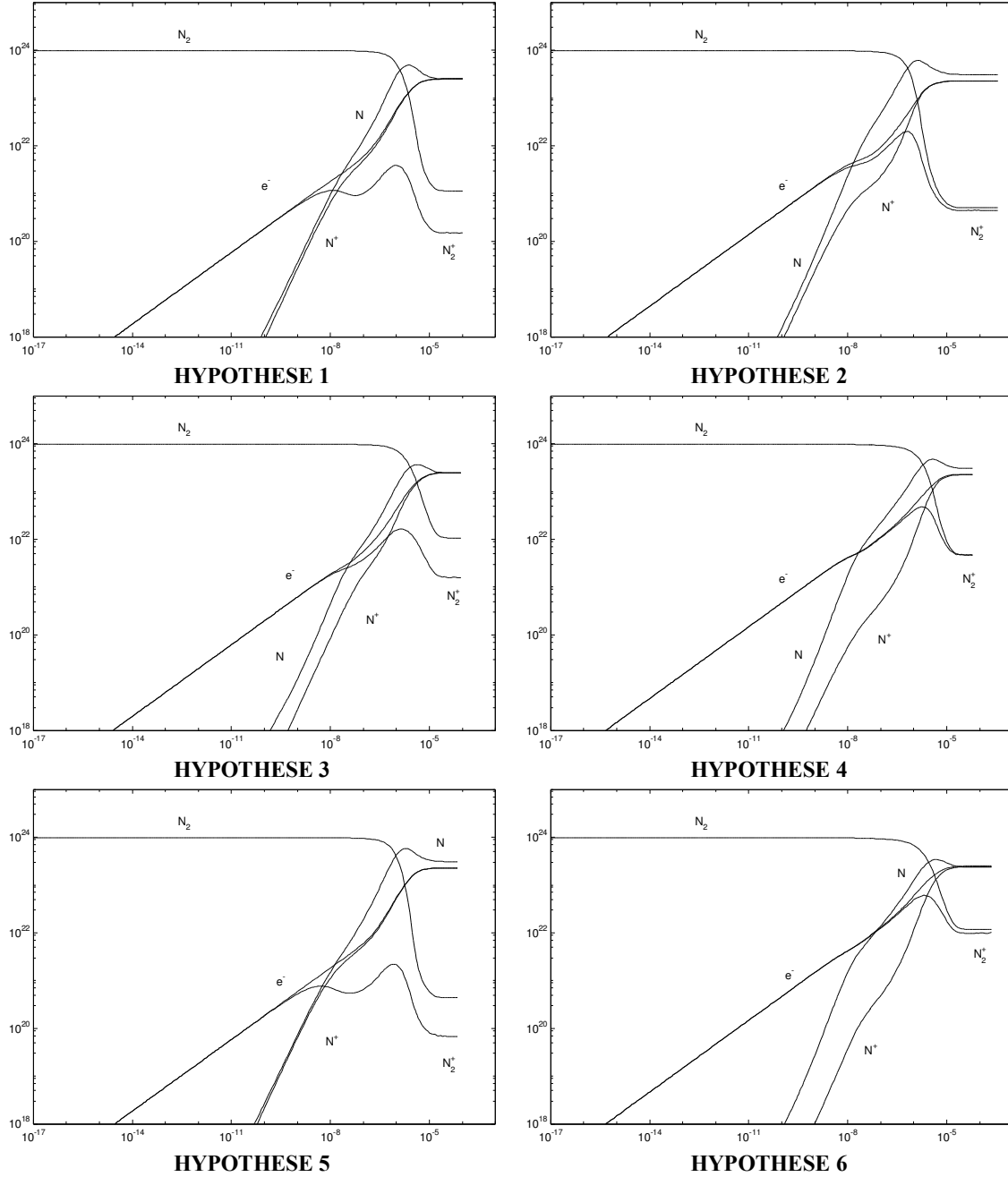


Figure III.13 : Evolution des concentrations (m^{-3}) en fonction du temps (s) pour différentes hypothèses de températures internes dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique, à la température des lourds de 7 500 K et un déséquilibre thermique $\theta=2$. Les constantes de réaction sont calculées avec la loi d'action de masse.

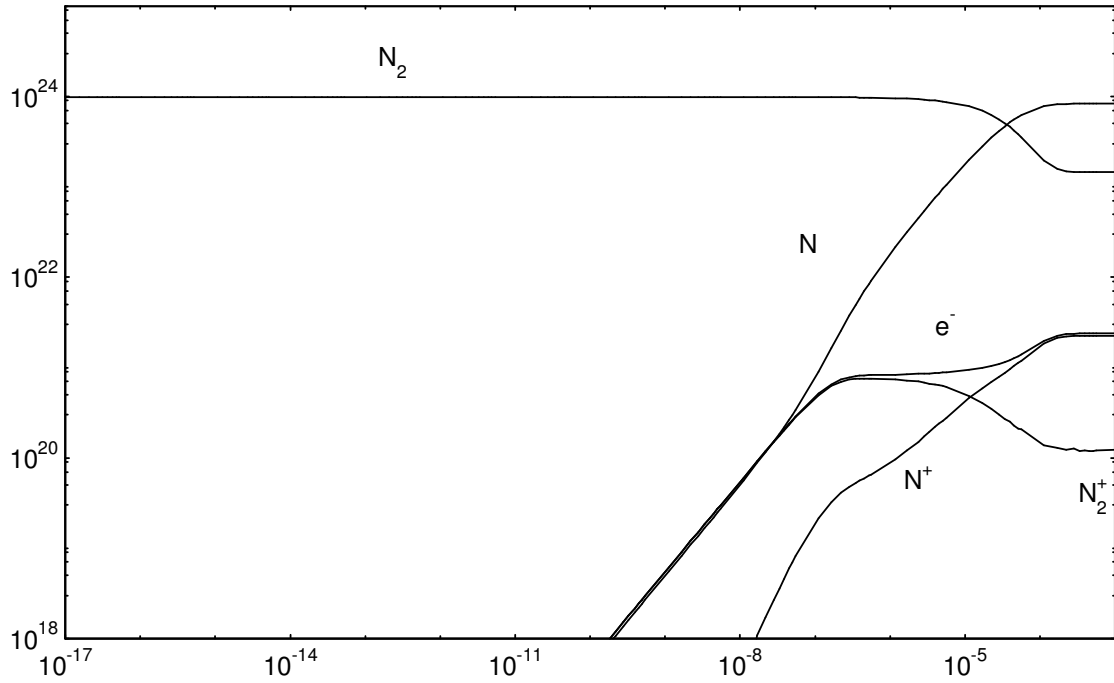


Figure III.14 : Evolution des concentrations (m⁻³) en fonction du temps (s) par la méthode pseudo-cinétique utilisant des vitesses à une température (tableau III.1) pour une température des lourds de 7500 K et un déséquilibre θ de 2 dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique calculées à l'équilibre thermique.

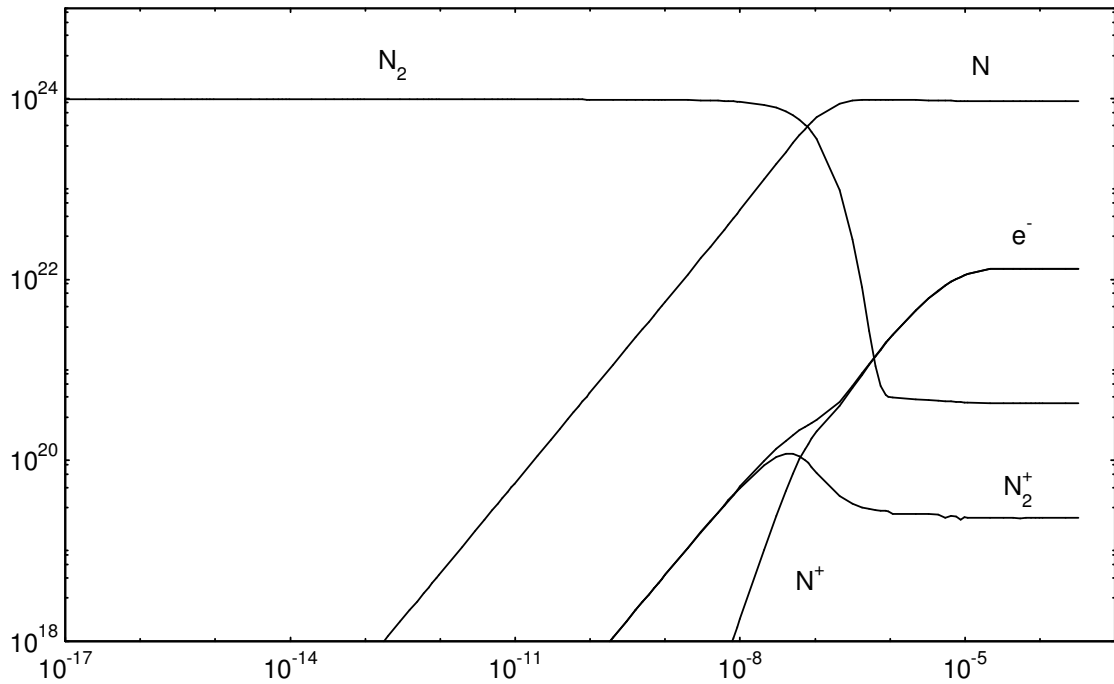


Figure III.15 : Evolution des concentrations (m⁻³) en fonction du temps (s) par la méthode pseudo-cinétique utilisant des vitesses à deux températures (tableau III.2) pour une température des lourds de 7500 K et un déséquilibre θ de 2 dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique sont calculées à l'équilibre thermique.

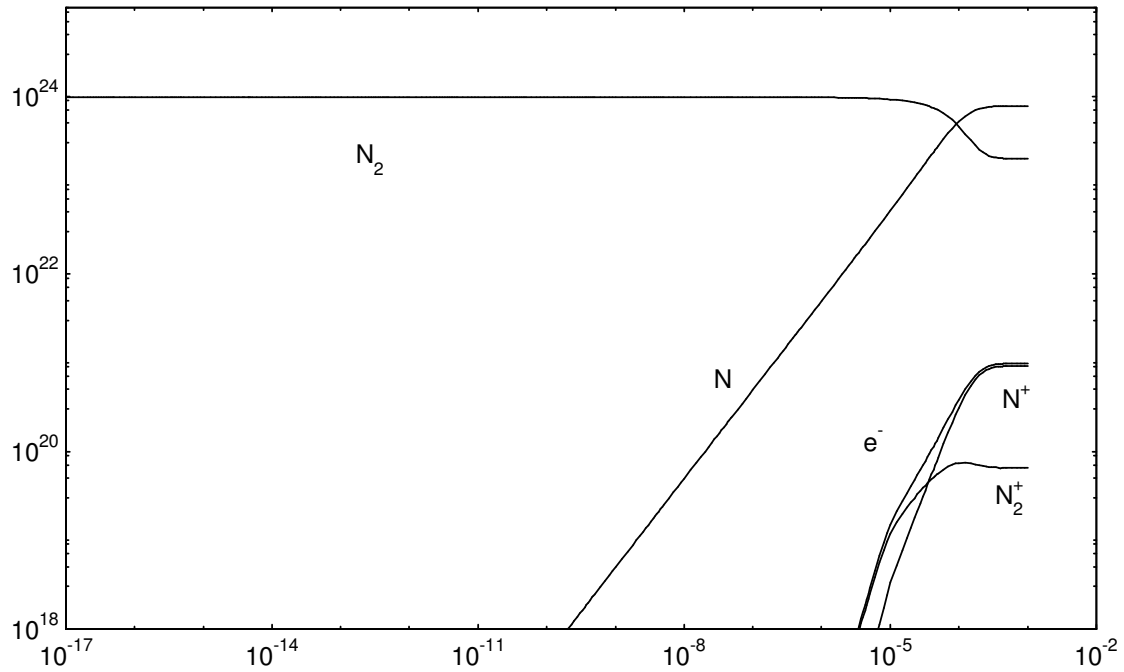


Figure III.16 : Evolution des concentrations (m^{-3}) en fonction du temps (s) par la méthode pseudo-cinétique pour une température des lourds de 7500 K et **à l'équilibre thermique** dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique sont calculées avec la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique.

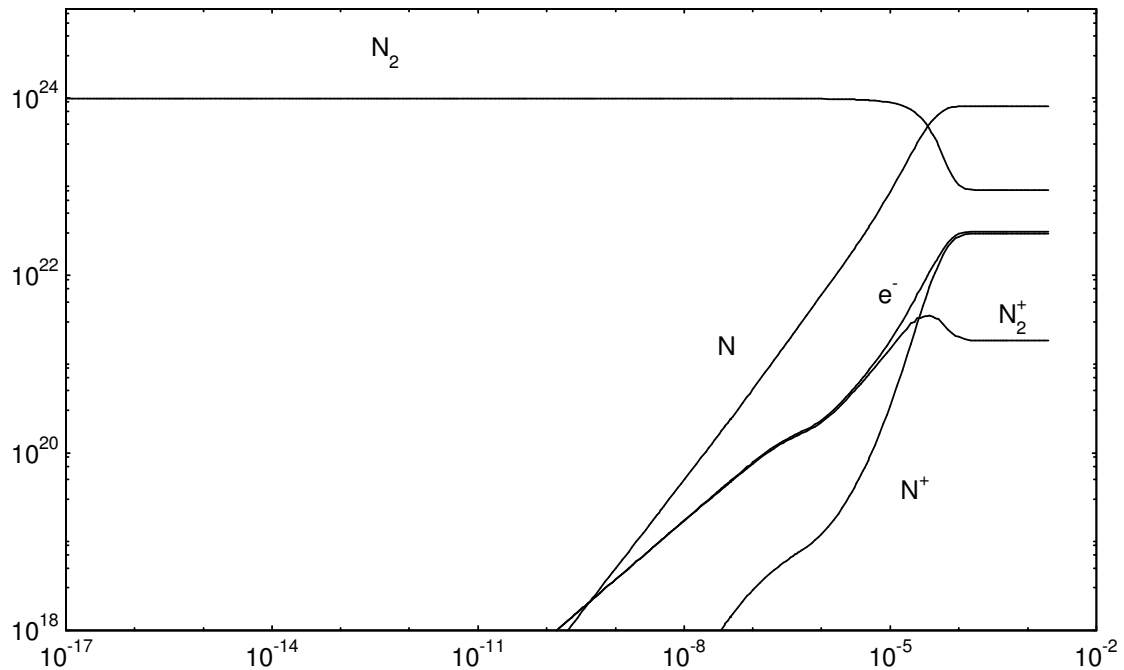


Figure III.17 : Evolution des concentrations (m^{-3}) en fonction du temps (s) par la méthode pseudo-cinétique utilisant des vitesses à une température (tableau III.1) pour une température des lourds de 7500 K et un déséquilibre thermique **θ de 1.5** dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique sont calculées avec la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique.

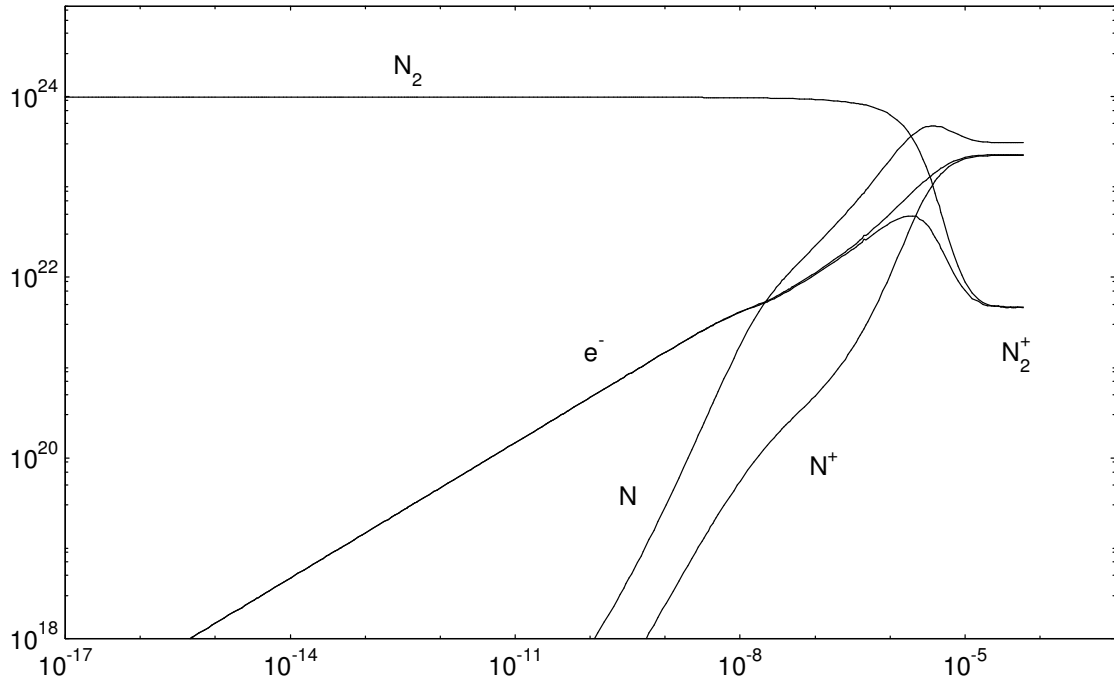


Figure III.18 : Evolution des concentrations en fonction du temps par la méthode pseudo cinétique utilisant des vitesses à une température (Tableau III.1) pour une température des lourds de 7500 K et un déséquilibre thermique θ de 2 dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique sont calculées avec la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique.

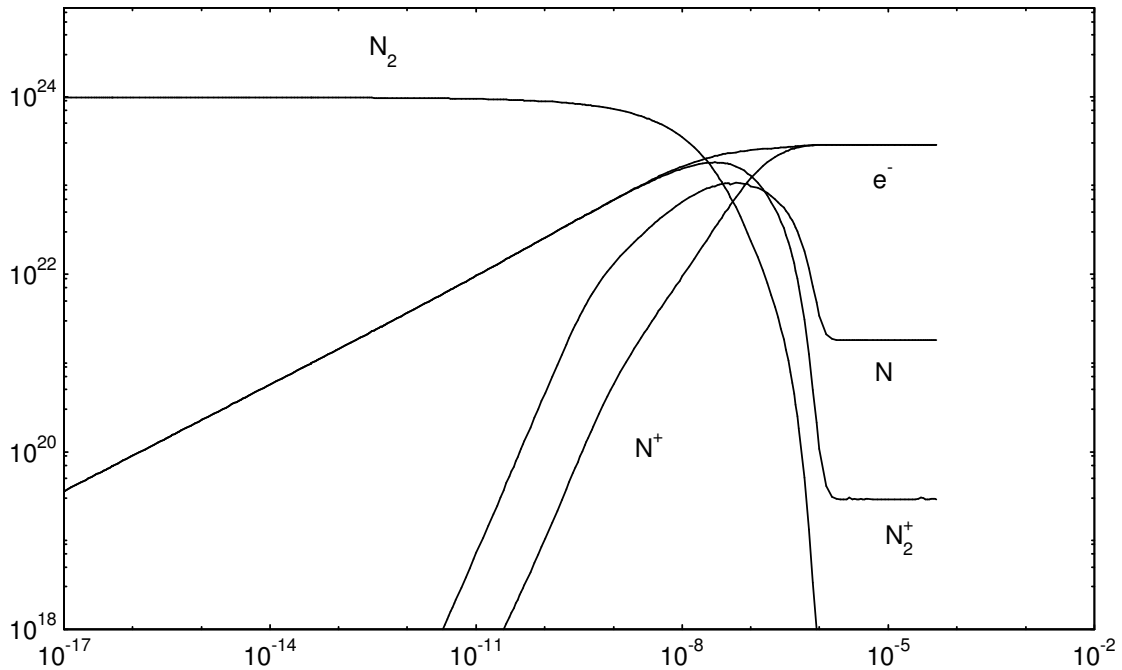


Figure III.19 : Evolution des concentrations en fonction du temps par la méthode pseudo cinétique utilisant des vitesses à une température (tableau III.1) pour une température des lourds de 7500 K et un déséquilibre thermique θ de 2.5 dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique. Les constantes d'équilibre chimique sont calculées avec la loi d'action de masse hors d'équilibre thermique.

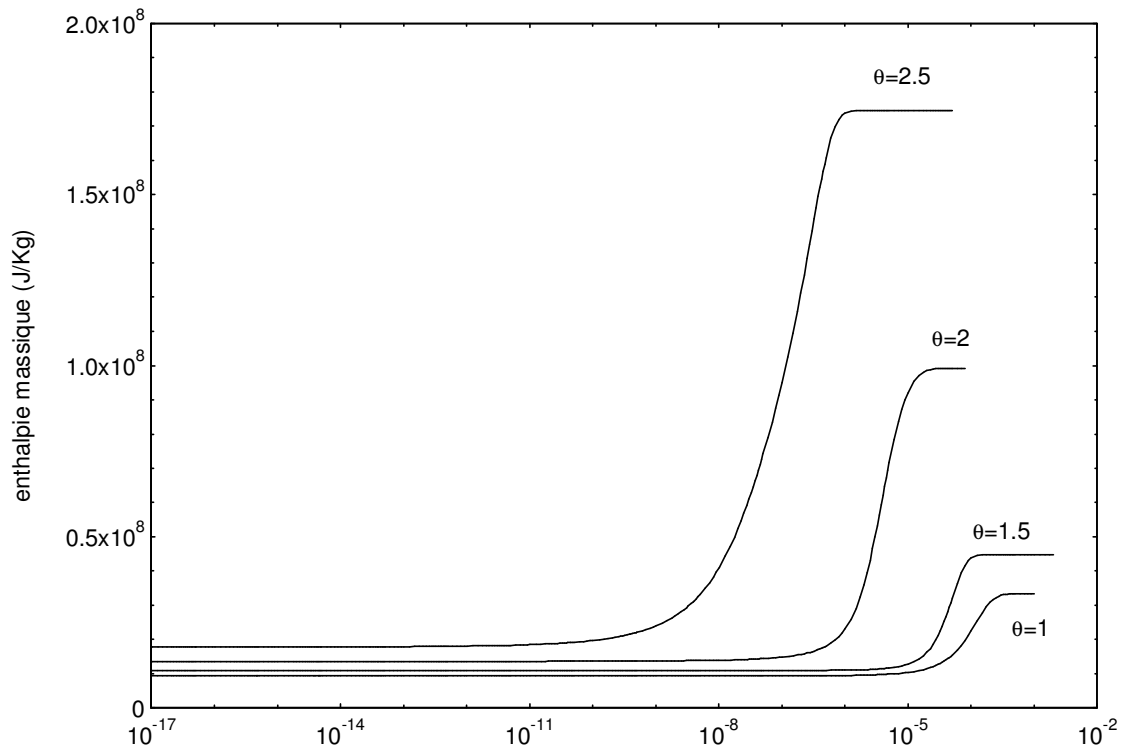


Figure III.20 : Evolution de l'enthalpie massique au cours du temps (s) pour différents déséquilibres thermiques dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique.

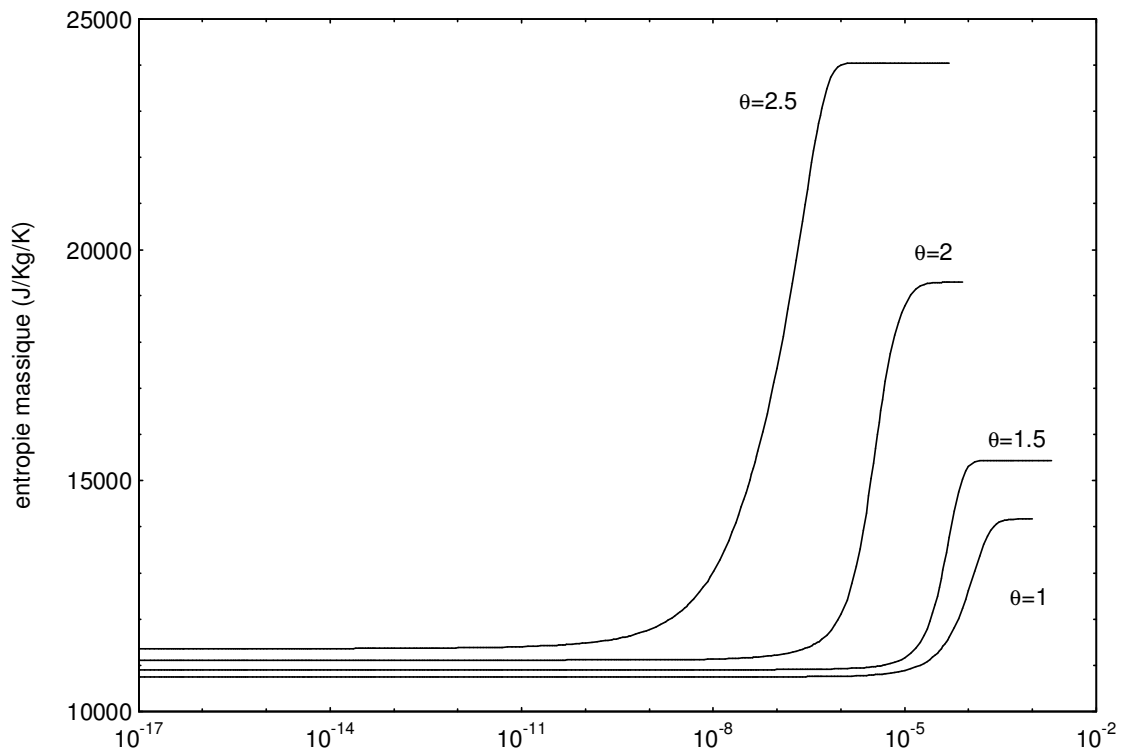


Figure III.21 : Evolution de l'entropie massique au cours du temps (s) pour différent déséquilibre thermique dans un plasma d'azote pur à la pression atmosphérique.

CHAPITRE IV

APPLICATION DES CALCULS DE CONCENTRATIONS A L'ANALYSE ET AUX TRAITEMENTS DES REJETS GAZEUX POLLUANTS

IV.1. APPLICATION DU CALCUL DE COMPOSITION A L'ANALYSE DE LA COMBUSTION DU CHARBON

L'économie des nations industrialisées fut basée sur l'emploi du charbon durant des décennies. Ce minerai a fort pouvoir calorifique est présent sur l'ensemble du globe. Il représente plus de 60% des ressources mondiales en combustible fossile.

L'émission de polluants associés à la combustion de ce minerai est aujourd'hui un problème préoccupant. Les impératifs de protection de l'environnement ont conduit les industriels à vouloir connaître la composition chimique des fumées en temps réel. L'un des moyens, proposé par le laboratoire, serait la décomposition de la fumée dans une chambre à plasma.

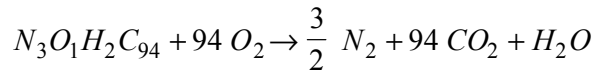
Pour montrer la faisabilité de l'analyse des fumées par les plasmas thermiques nous avons basé notre étude sur quatre combustions idéales du charbon dont la composition serait la suivante [Lev-1] :

Carbone C : 94 %
Hydrogène H : 2 %
Oxygène O : 1 %
Azote N : 3 %

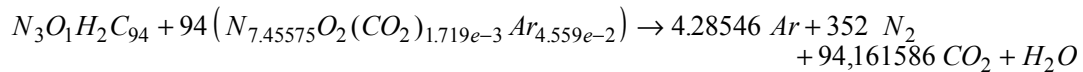
Bien entendu cette formulation est très simplifiée car nous ne prenons pas en compte ni le soufre ni les métaux lourds que pourrait contenir le charbon.

Les quatre schémas industriels sont donc les suivant [Lev-1] :

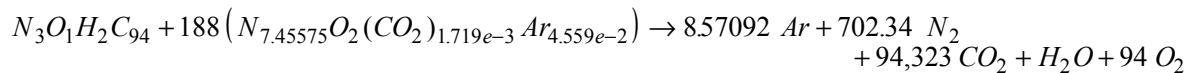
- la première réaction de combustion est l'oxydation complète du charbon par de l'oxygène (Fig IV.1) :



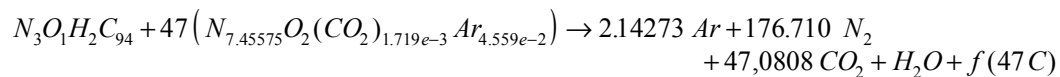
- la seconde réaction de combustion est la combustion complète du charbon avec de l'air atmosphérique (N_2 : 78.084 %, O_2 : 20.946 %, CO_2 : 0.036 %, Ar : 0.934 %) (Fig IV.2) :



- dans la troisième réaction proposée les matières volatiles se dégagent lorsque le charbon rentre dans la chambre de combustion. Pour les brûler il faut amener dans le foyer de l'air en excès par rapport à la quantité strictement nécessaire à la combustion du charbon. La troisième combustion est donc la combustion complète du charbon avec un surplus d'air (50% d'air en plus) (Fig IV.3) :



- la quatrième réaction de combustion est une combustion incomplète du charbon (Fig IV.4) :



$f(47 C)$ représente des espèces constituées à partir du carbone.

Les produits des réactions ci-dessus peuvent être introduits dans une chambre à plasma. La composition de ce dernier est donnée en fonction de la température pour les quatre combustions ci-dessus (Fig IV.1, IV.2, IV.3, IV.4).

Le tableau IV.1 montre que les rapports des concentrations varient selon la combustion étudiée. Rappelons que ces combustions sont idéales, nous supposons que l'ensemble des produits de la réaction est introduit dans la chambre à plasma. Ces rapports peuvent être mesurés expérimentalement si le plasma est à l'équilibre thermique [Peck-2] La fumée devra séjourner suffisamment longtemps (quelques millisecondes) dans le plasma pour que les poussières aient le temps de se sublimer. Ensuite seraient déterminés le nombre et le type de noyaux présents dans les fumées. Ces données pourraient constituer les valeurs initiales d'un programme de calcul à basse température (<1500K) prenant en compte des molécules complexes telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les phases liquides et solides. Ainsi ce code de calcul permettrait de déterminer la composition des fumées rejetées dans l'atmosphère.

Rapport	combustion 1	combustion 2	combustion 3	combustion 4
$\frac{[O_2]}{[C_2]}$	0,44	0,39	0,9033	0,09
$\frac{[N_2]}{[C_2]}$	0,08047	2611	5908	651
$\frac{[OH]}{[C_2]}$	0,019	0,016	0,024	0,007

Tableau IV.1 : Rapport de concentration dans un plasma à l'équilibre thermique et à la température de 8 000K selon les combustions définies ci-dessus.

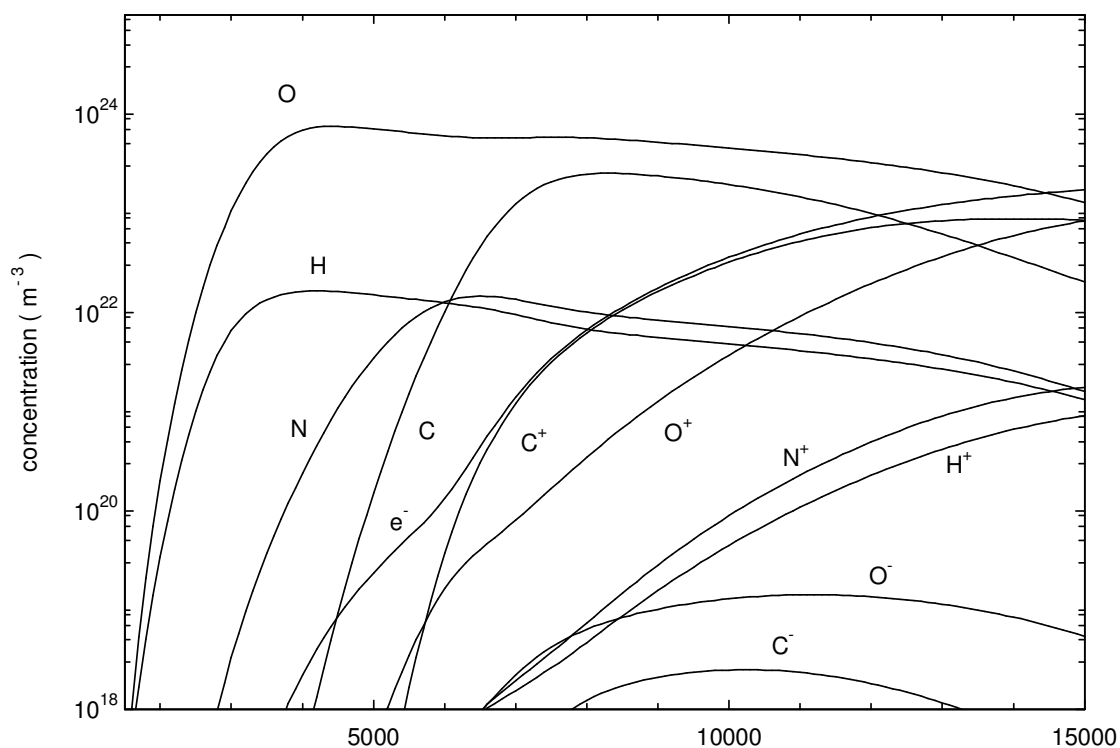


Figure IV.1.a : Concentration des espèces monoatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'oxygène à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

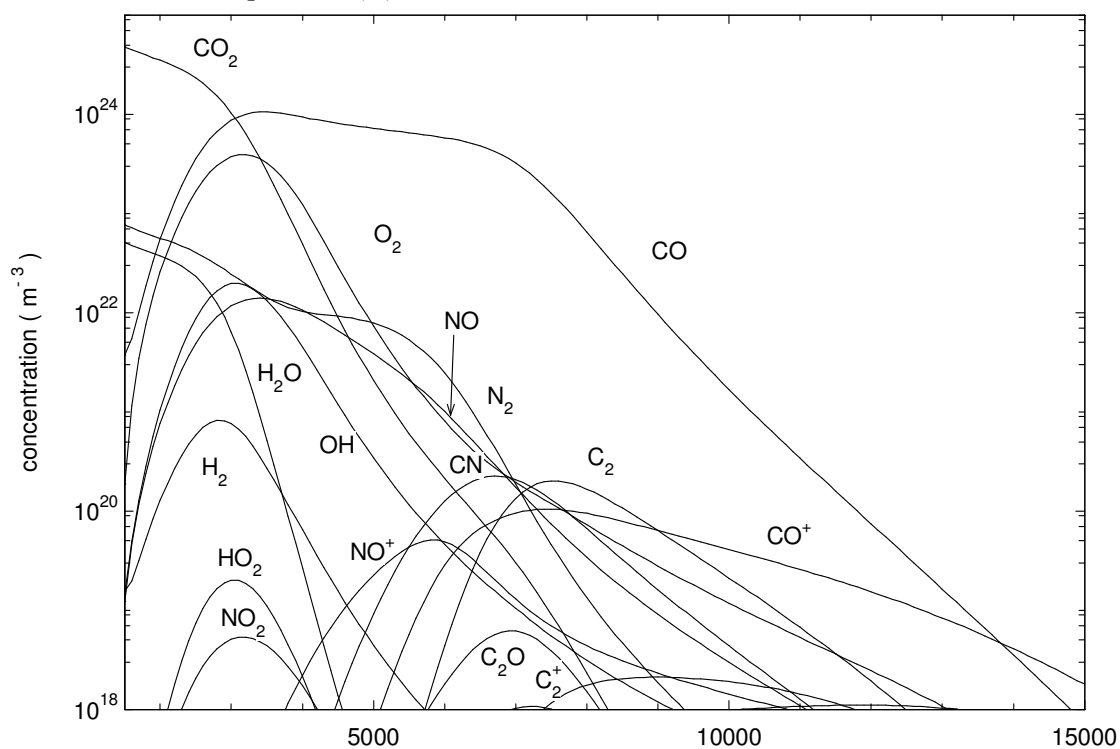


Figure IV.1.b : Concentration des espèces polyatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'oxygène à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

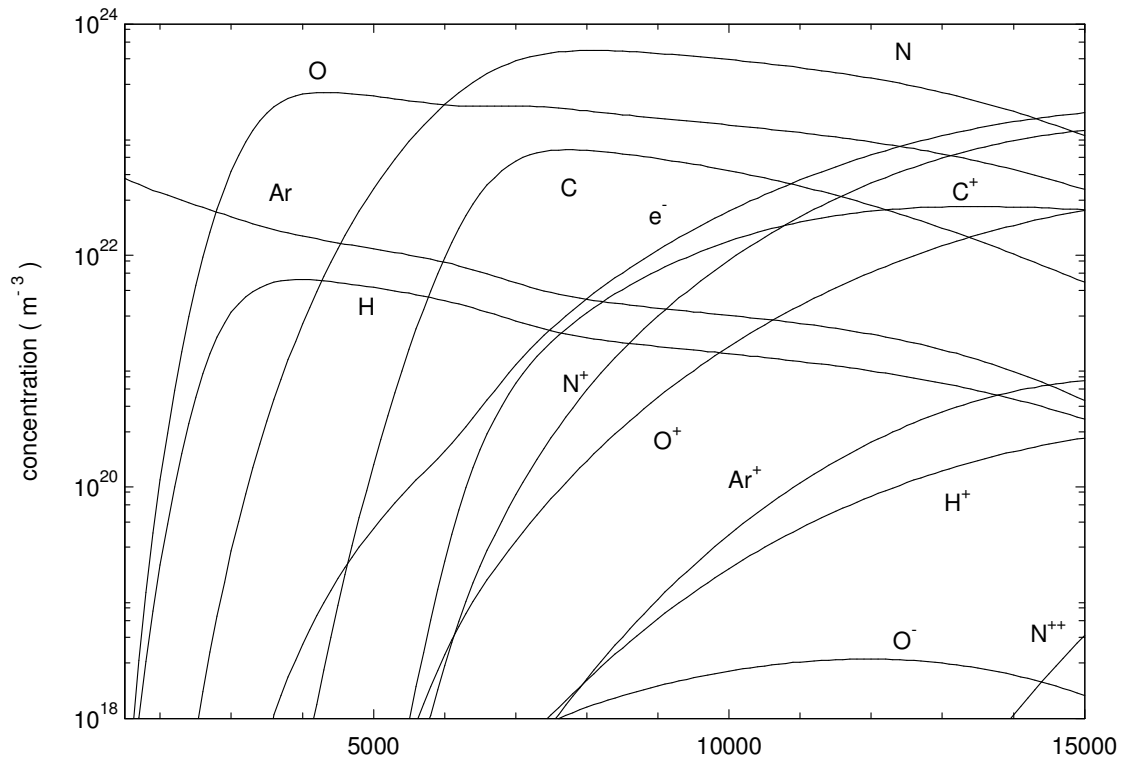


Figure IV.2.a : Concentration des espèces monoatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'air à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

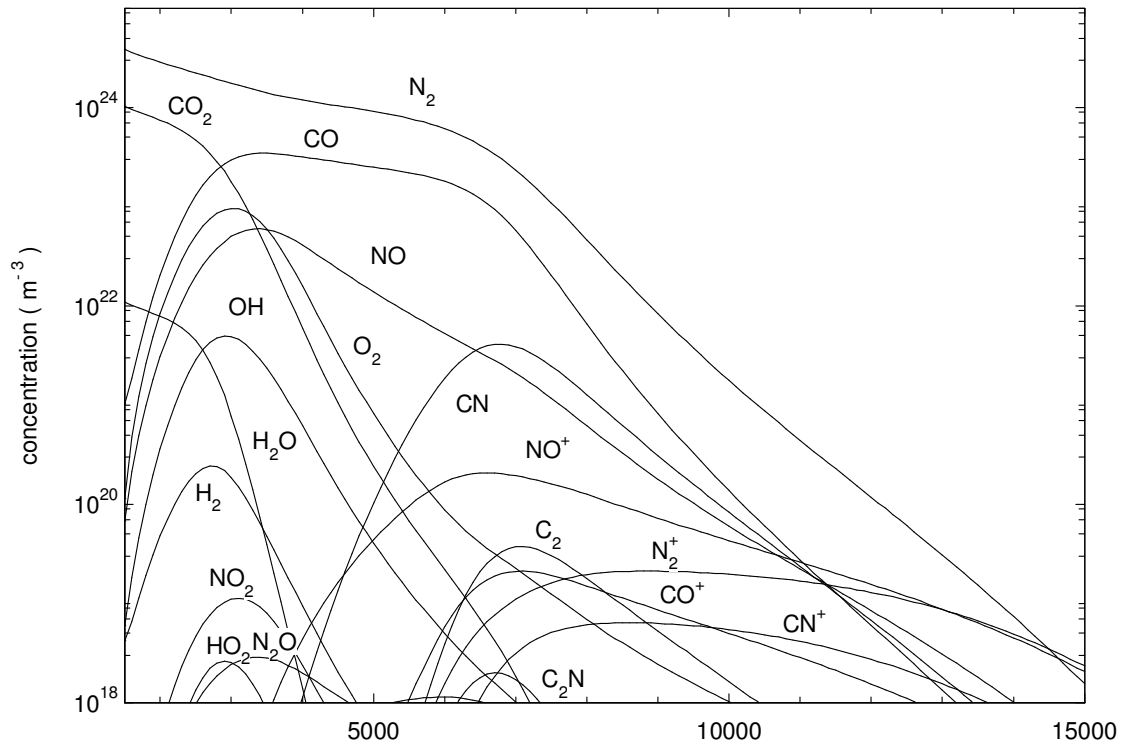


Figure IV.2.b : Concentration des espèces polyatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'air à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

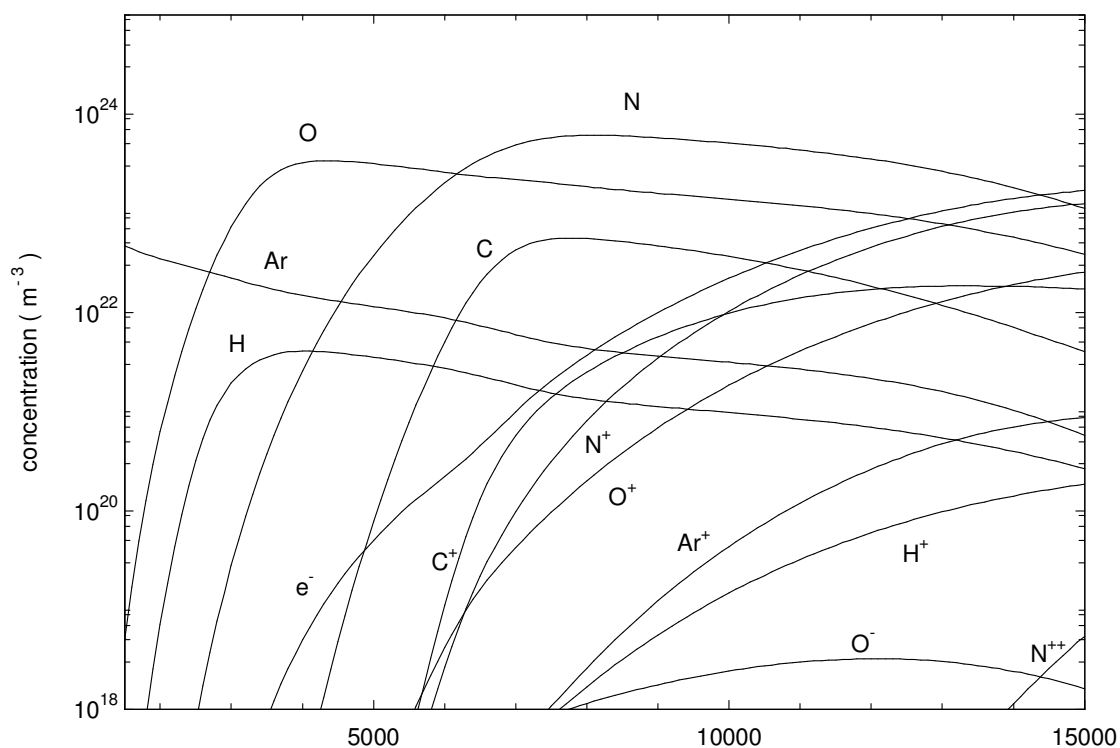


Figure IV.3.a : Concentration des espèces monoatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'air en surplus à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

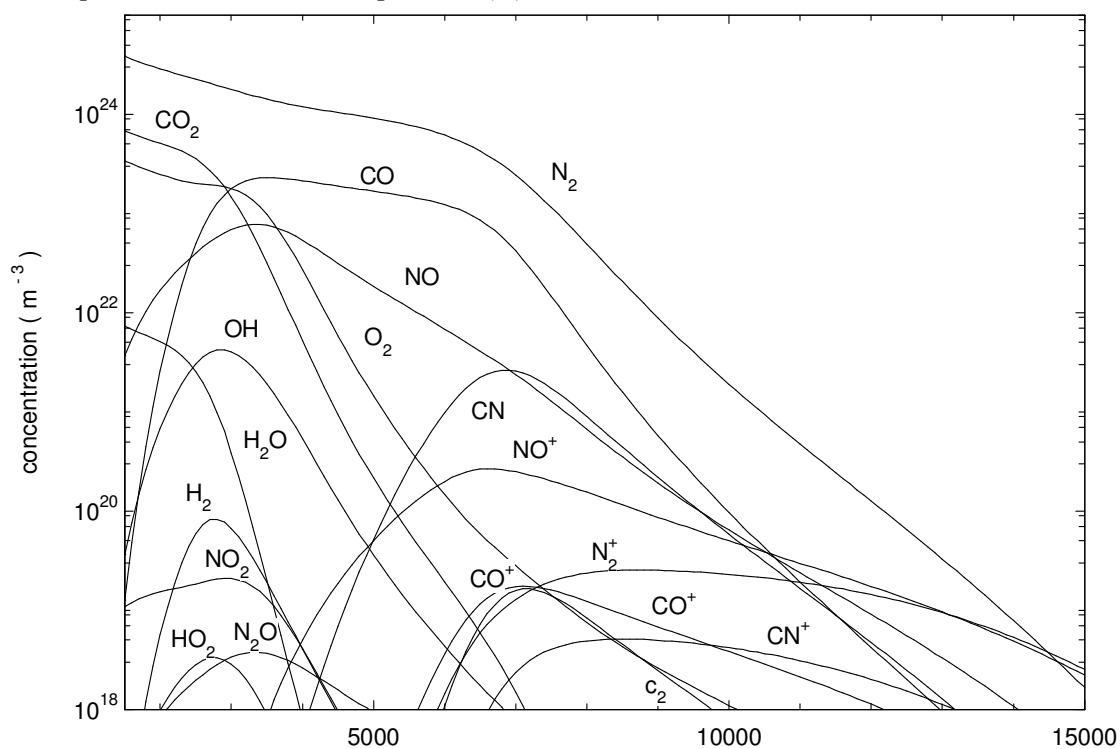


Figure IV.3.b : Concentration des espèces polyatomiques des produits de la combustion complète du charbon avec de l'air en surplus à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

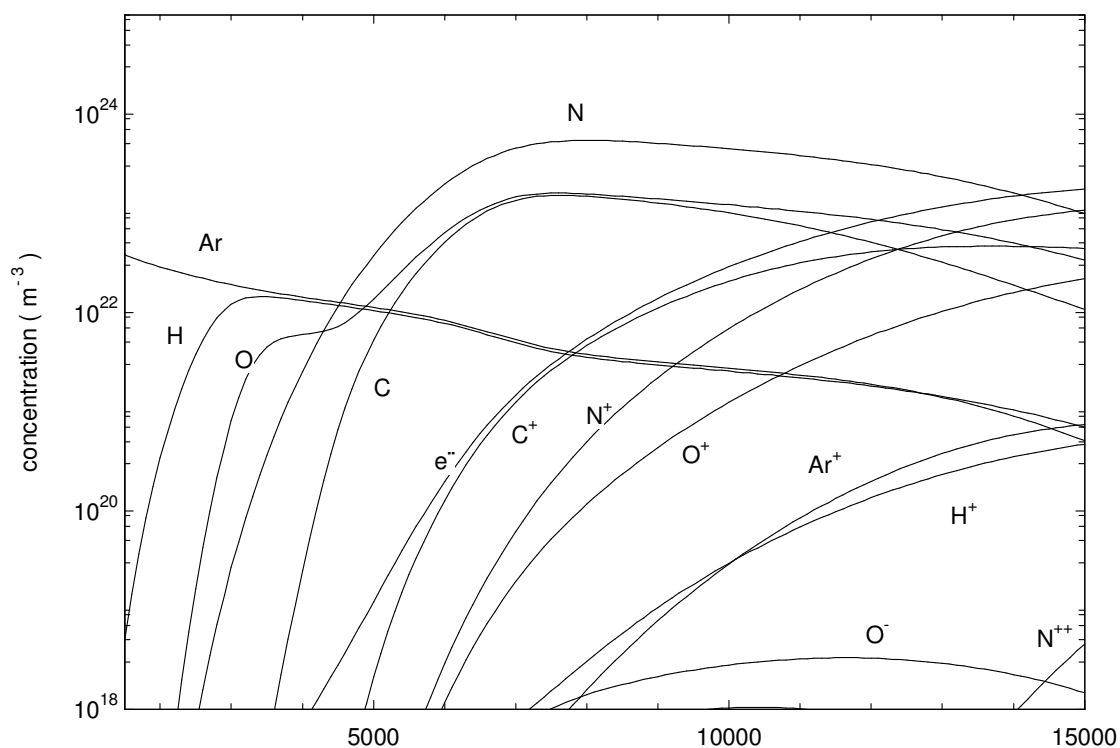


Figure IV.4.a. : Concentration des espèces monoatomiques des produits de la combustion incomplète du charbon avec de l'air à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

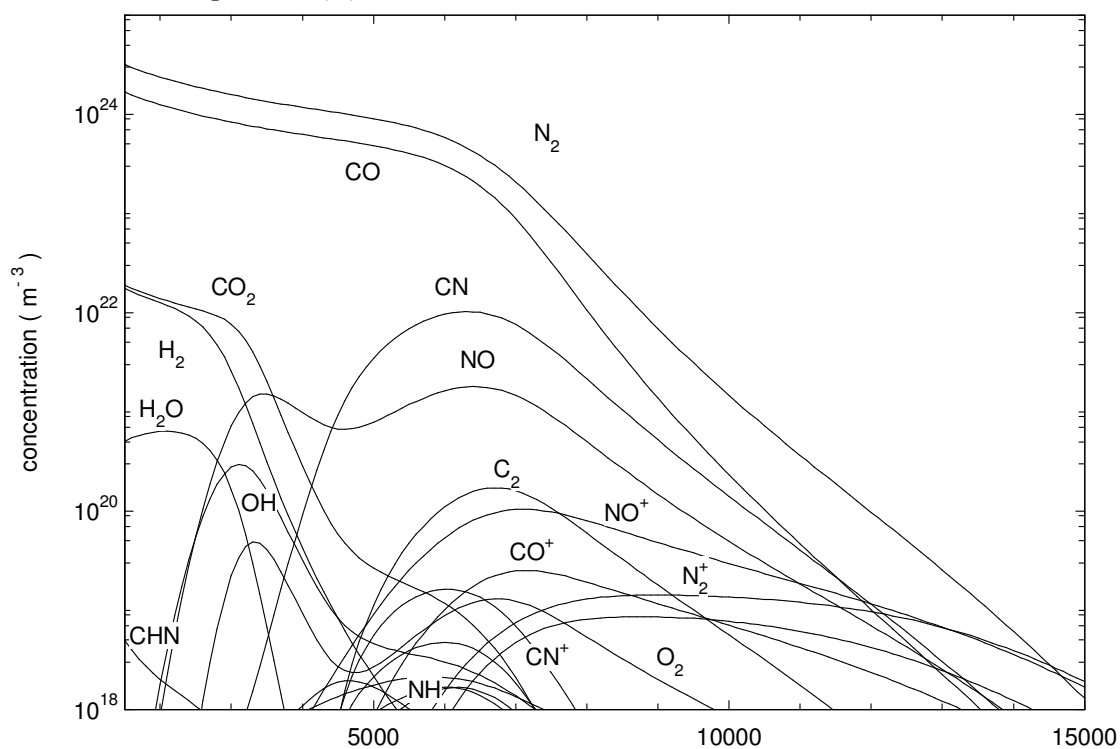


Figure IV.4.b. : Concentration des espèces polyatomiques des produits de la combustion incomplète du charbon avec de l'air à la pression atmosphérique et à l'équilibre thermique en fonction de la température (K).

IV.2. Application à l'étude de la décomposition des hydrocarbures aromatiques polycycliques par plasma

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont hautement cancérigènes et mutagènes. Ils sont présents dans l'air que nous respirons. Ils sont produits par les centrales thermiques, les véhicules diesels, les chauffages domestiques...

Ces composés aromatiques possèdent la caractéristique de contenir au moins un cycle hexagonal.

Les fumées rejetées, après la combustion du charbon, contiennent des HAP. Ces derniers, introduits dans un plasma, vont se décomposer.

Nous avons représenté pour trois HAP : le Benzène (1 cycle), l'Anthracène (3 cycles), et le Pyrène (4 cycles), leur décomposition en fonction de la température (Fig. IV.5 à IV.7). Ces produits de décomposition vont réagir avec le milieu ambiant. La figure IV.8 représente la réaction d'une molécule d'anthracène ($C_{14}H_{10}$) avec le radical NO en fonction de la température. Sur cette figure nous observons que le radical CO est très stable en température. De plus des espèces chimiques très réactives apparaissent : CN, CH, HCN, C_2H ...

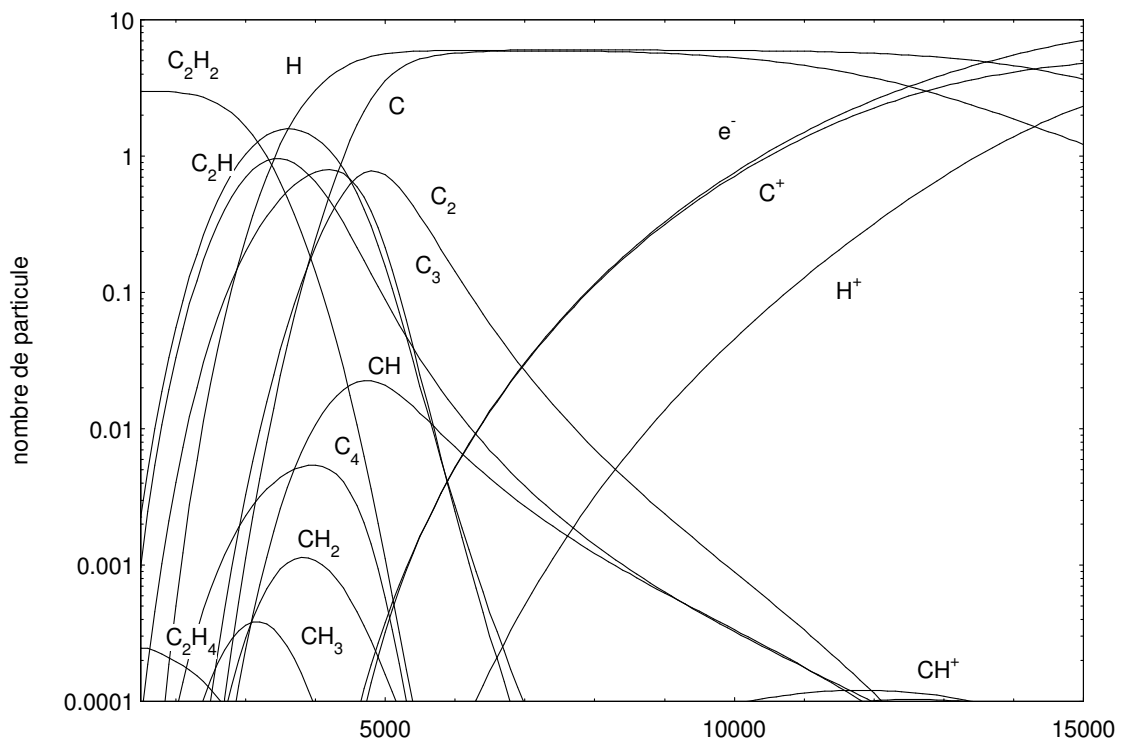


Figure IV.5 : Représentation de la décomposition d'une molécule de Benzène (C_6H_6) par chauffage.

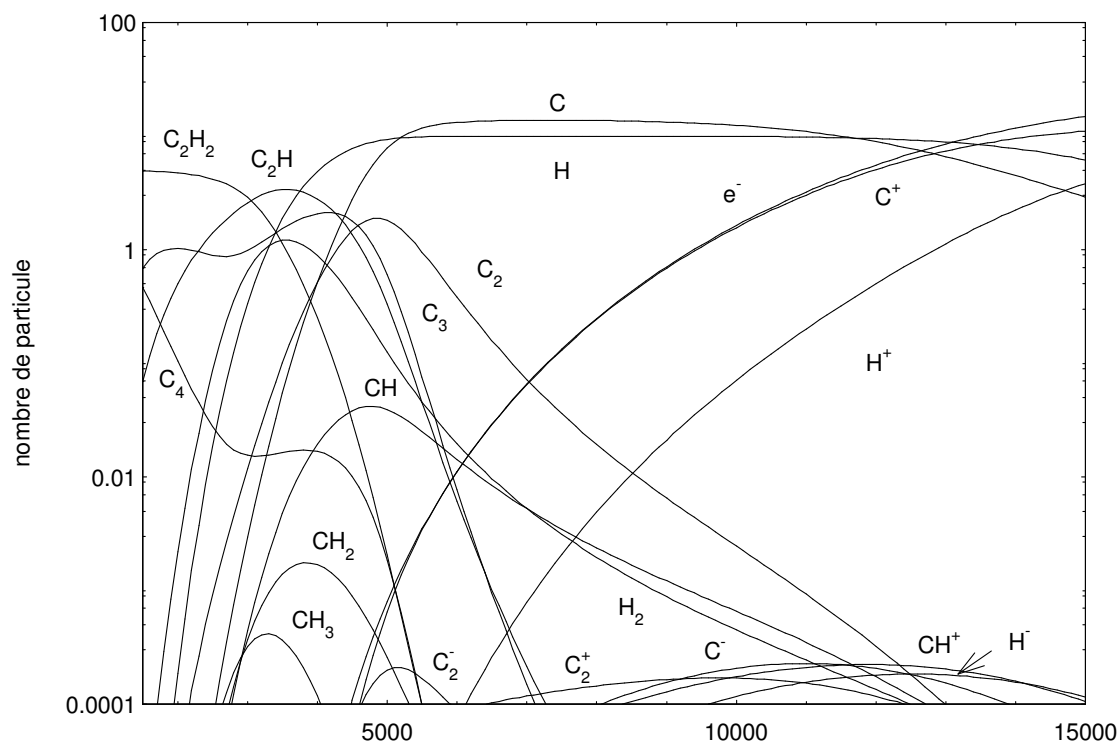


Figure IV.6 : Représentation de la décomposition d'une molécule d'Anthracène ($C_{14}H_{10}$) par chauffage.

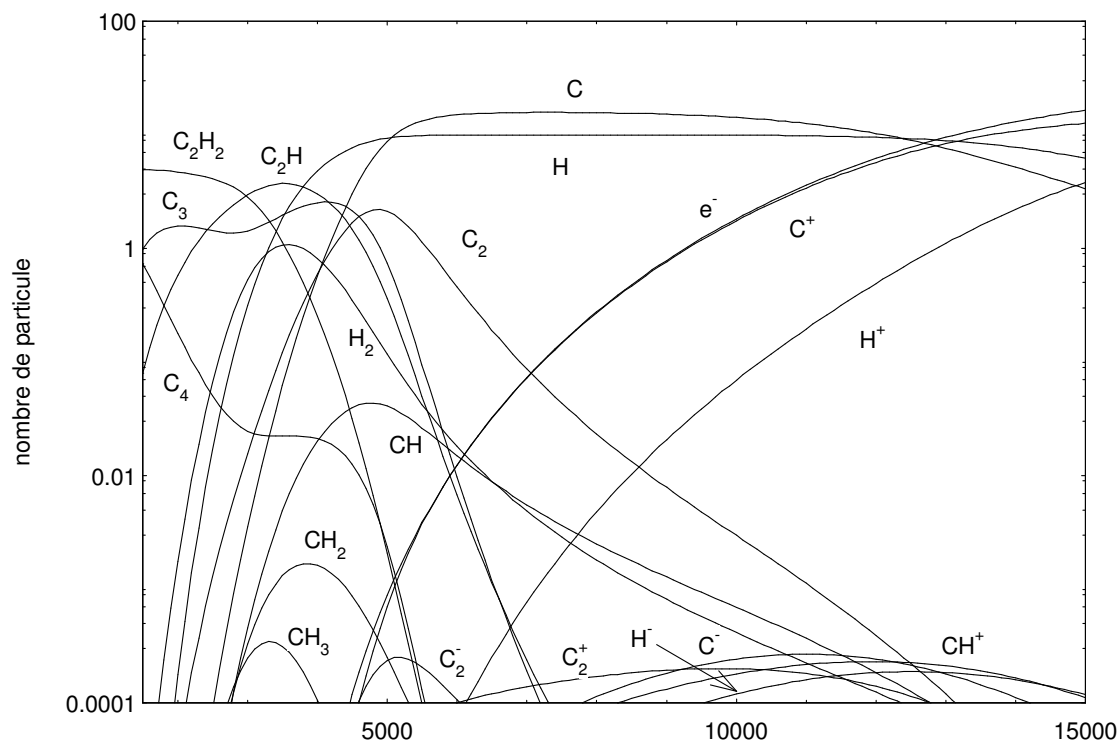


Figure IV.7 : Représentation de la décomposition d'une molécule de Pyrène ($C_{16}H_{10}$) par chauffage.

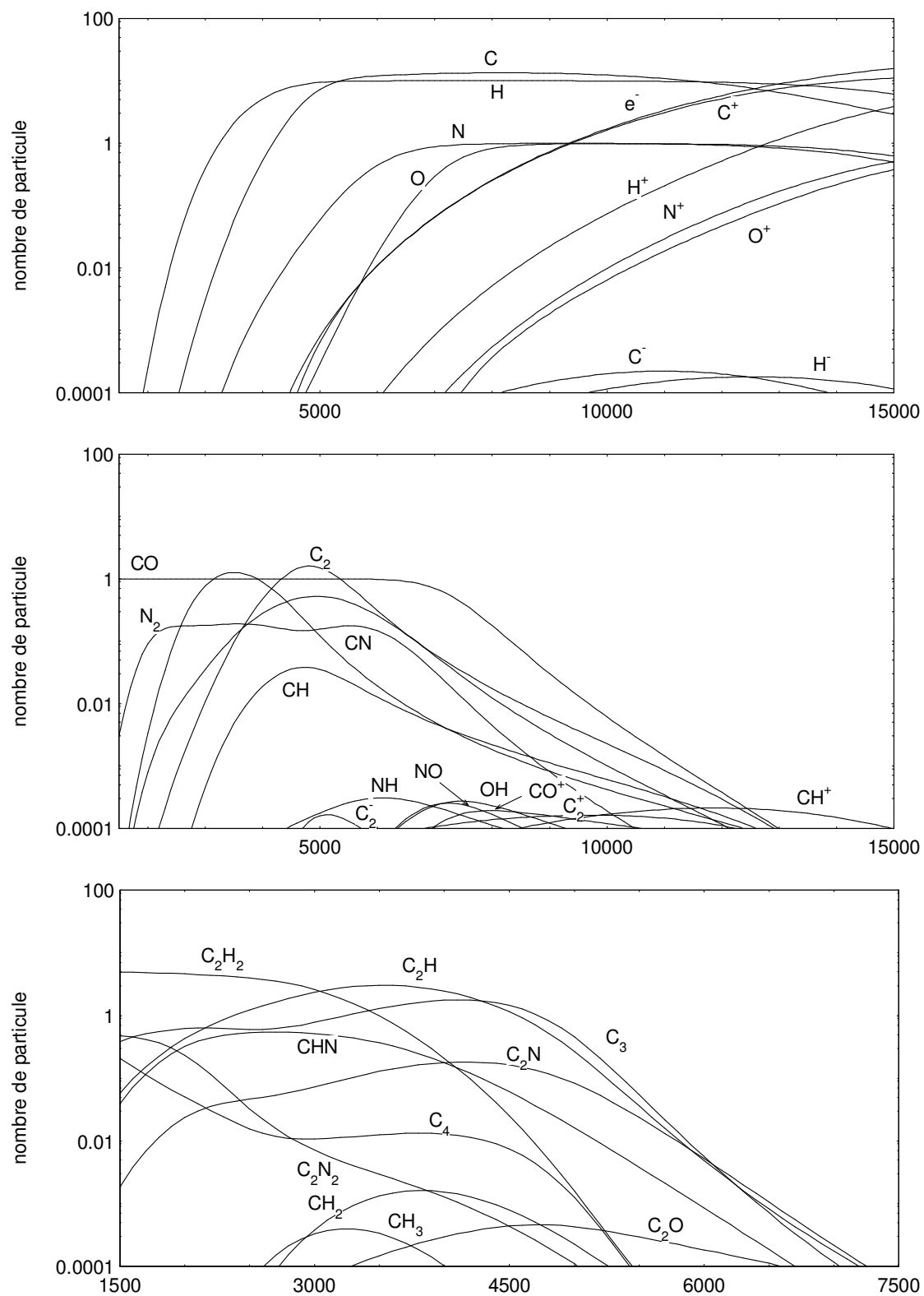


Figure IV.8 : Représentation de la réaction d'une molécule d'anthracène et du radical NO en fonction de la température.

IV.3. APPLICATION A LA VALORISATION DES EFFLUENTS GAZEUX

L'emploi de chambres à plasma fonctionnant en régime de décharge permet la production d'espèces ionisées et excitées fortement réactives. Ce type de chambre pourrait contribuer à améliorer le rendement des réactions chimiques sans utiliser de catalyseurs [Les-1, Les-2, Jorg-1].

Ces systèmes plasmagènes pourraient permettre soit de valoriser les effluents gazeux polluants soit d'éliminer certaines espèces chimiques présentes dans l'air. Elles ont déjà été le sujet d'études pour la valorisation du gaz naturel. En effet à partir du CH_4 et du CO_2 on peut produire du monoxyde de carbone CO et de l'hydrogène H_2 nécessaire à la synthèse de Fischer-Tropsch [Del-1, Tork-1].

Sur les figures IV.9 à IV.10, nous avons représenté la composition du mélange pour 3 proportions de gaz. Les plasmas de décharge étant en fort déséquilibre thermique nous avons supposé que la température des espèces lourdes était proche de 1000 K et que la température des électrons pouvait atteindre 10 fois celle-ci.

Les figures IV.9 à IV.11 montrent l'évolution des espèces chimiques dans le réacteur jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermique à leurs sorties de celui-ci. Le rapport de concentration $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ du gaz de synthèse dépend du mélange initial : 9.91 pour 25 % de CH_4 et 75 % CO_2 ; 0.90 pour 50 % de CH_4 et 50 % ; 0.56 pour 75 % de CH_4 et 25 % CO_2 . La rentabilité de la synthèse de Fischer-Tropsch dépend de ce rapport et du produit que l'on veut obtenir (méthanol, éthanol, éthylène...) [Del-1, Tork-1].

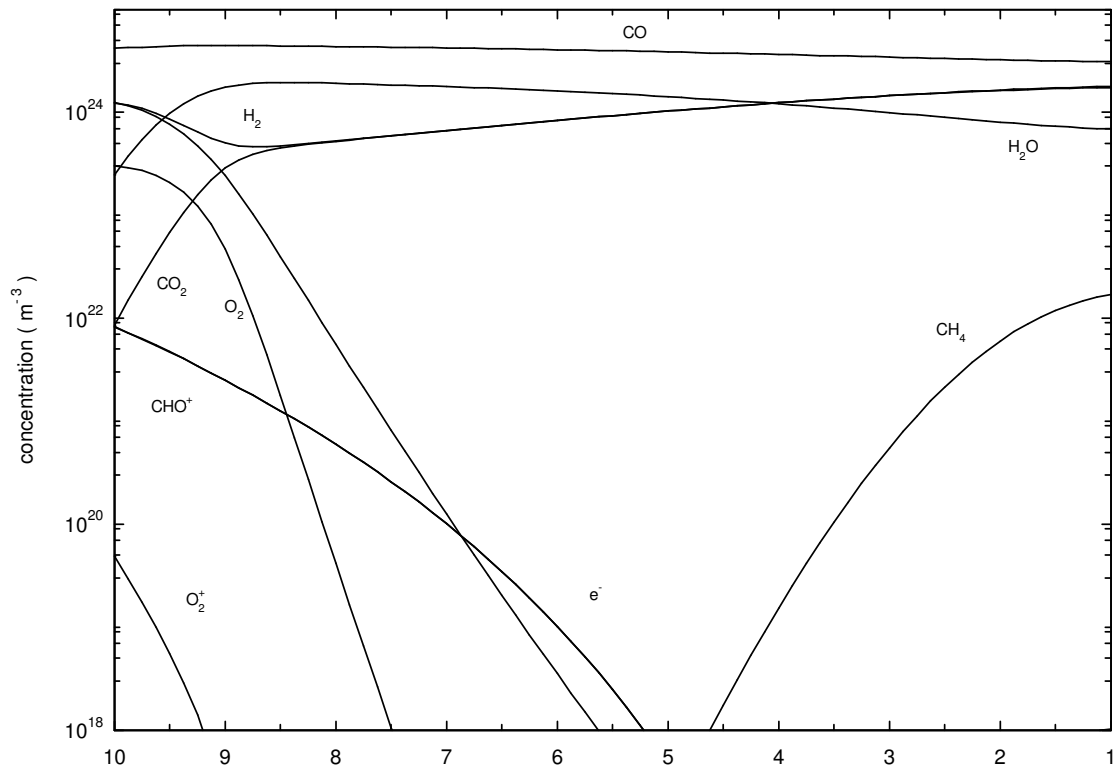


Figure IV.9 : Evolution des concentrations en fonction du déséquilibre thermique θ pour un mélange de 25% de méthane et 75 % de CO_2 .

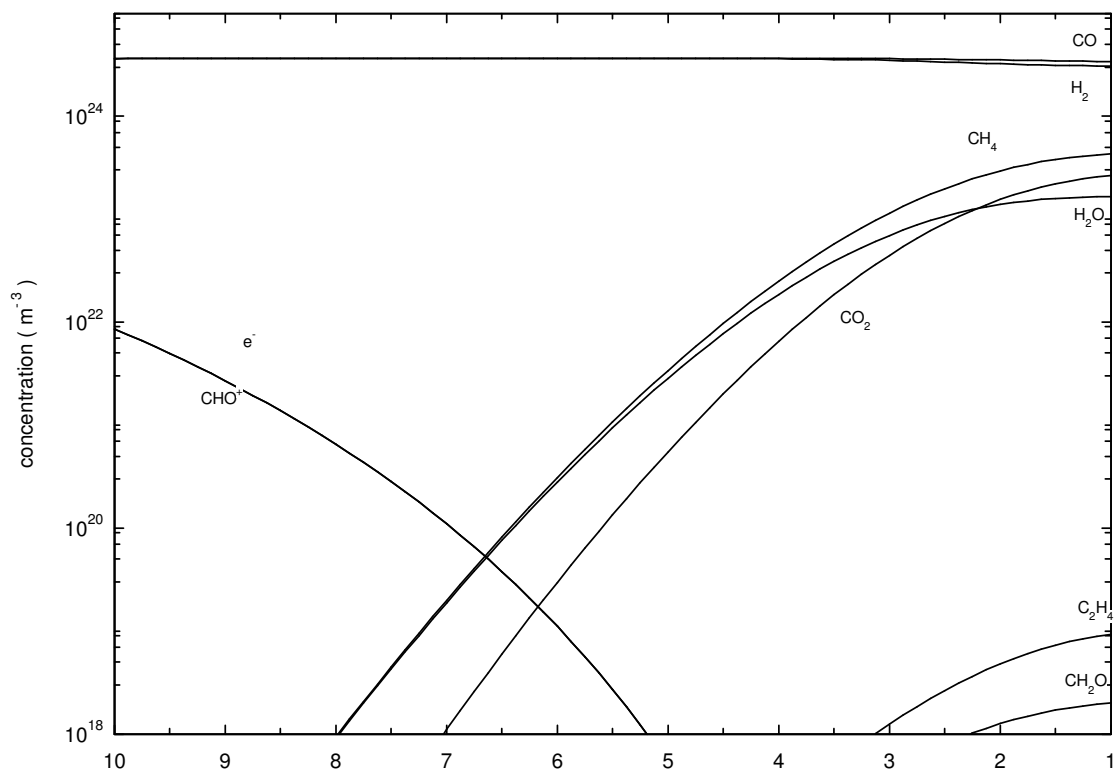


Figure IV.10 : Evolution des concentrations en fonction du déséquilibre thermique θ pour un mélange de 50% de méthane et 50 % de CO_2 .

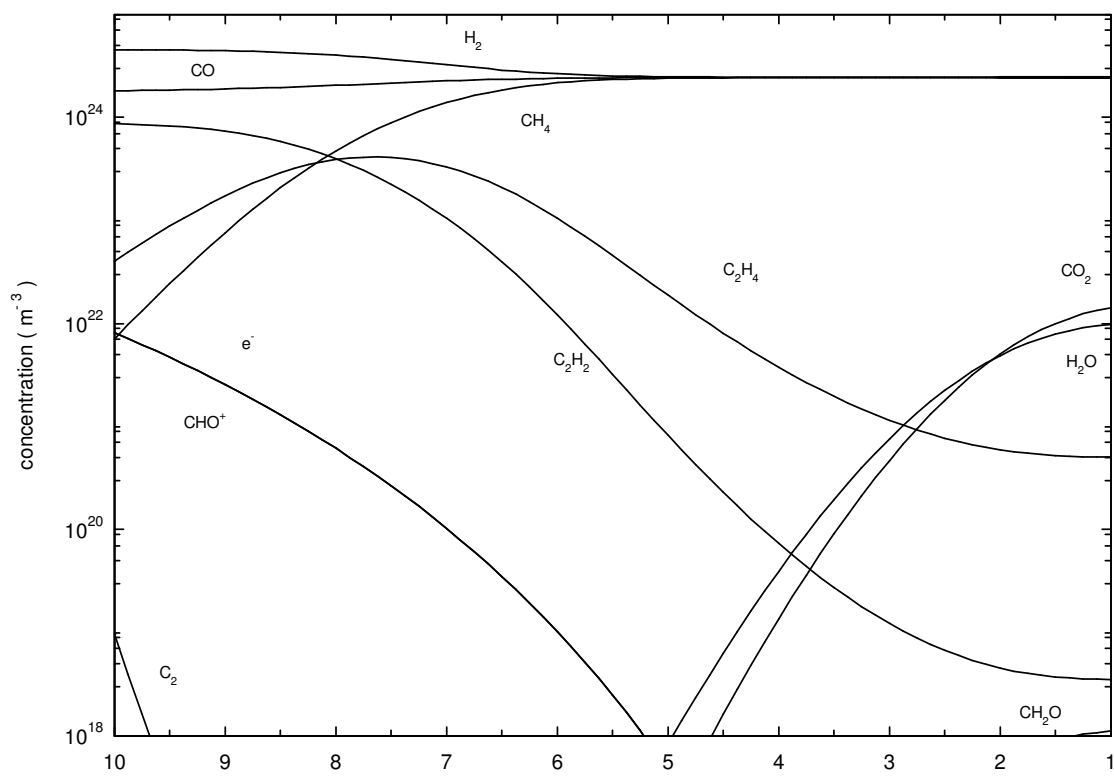


Figure IV.11 : Evolution des concentrations en fonction du déséquilibre thermique θ pour un mélange de 25% de méthane et 75 % de CO_2 .

CONCLUSION

La présente étude avait pour objet de formuler et de résoudre les équations nécessaires pour le calcul des concentrations et des propriétés thermodynamiques dans les plasmas hors d'équilibre thermique en phase homogène (gazeuse). Au cours de ce développement il est apparu nécessaire de déterminer les fonctions de partition des espèces diatomiques de façon complète afin de développer des fonctions de partitions modifiées prenant en compte l'existence de températures internes différentes.

A l'équilibre thermodynamique local, les potentiels chimiques sont facilement obtenus à partir des fonctions de partition complète. Nous avons élaboré un code de calcul permettant la détermination de la composition des plasmas du type $Ar_xC_yH_zO_tN_u$ où x, y, z, t, u sont des variables, par la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre. La composition étant calculée, nous avons déterminé les fonctions thermodynamiques totales (enthalpie massique, capacité calorifique massique, ..). Ces calculs ont été appliqués à l'étude des plasmas d'isolants. Nous avons ainsi montré le comportement particulier du plasma de l'isolant Delrin. La comparaison expérimentale de son spectre moléculaire avec ceux des autres isolants et l'observation de la surface de l'isolant après l'interaction avec l'arc devront le confirmer. L'étude de l'influence de l'air sur les plasmas a montré que le radical CN était très intéressant. En effet, au cours de l'interaction du plasma avec l'isolant (PMMA, PETP, POM, PE, PA6-6) sa concentration varie. Par conséquent, l'observation de son intensité au cours de l'interaction est un bon indicateur de la proportion d'air dans le mélange. Une étude théorique plus complète de l'interaction plasma-isolant pourrait être faite en prenant en compte un nombre plus important d'espèces permettant d'étudier la contamination du plasma par le métal des électrodes ou pour étendre le calcul à d'autres isolants (PVC...). Les phénomènes physico-chimiques près de la surface seront mieux compris par la prise en compte, dans les calculs, des phases liquides et solides.

Nous avons établi le formalisme permettant de calculer la composition des plasmas hors d'équilibre thermique par la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre. Le calcul des potentiels chimiques des espèces diatomiques nécessite le découplage artificiel des niveaux de rotation et de vibration. Nous avons comparé quatre méthodes de calcul des fonctions de partition des espèces diatomiques et ainsi montré que la méthode du rotateur sphérique vibrant découplé donnait les meilleurs résultats. Nous avons calculé les concentrations et les fonctions thermodynamiques totales, dans un modèle à deux températures, pour six hypothèses de températures internes dans les plasmas d'hydrogène, d'oxygène et d'azote purs. Ces calculs ont montré la forte dépendance de la composition avec ces hypothèses. L'étude expérimentale de l'équilibre thermodynamiques partiel doit donc être entreprise. D'après une étude bibliographique l'hypothèse des températures internes la plus admise est l'hypothèse 4 :

$$\begin{cases} T_{rot} = T_{tr l} \\ T_{tr e-} = T_{vib} = T_{ex at} = T_{ex diat} = \theta T_{tr l} \end{cases}$$

Nous avons ainsi calculé pour différents déséquilibres thermiques de température la composition du mélange Ar-CO₂. Ce dernier est actuellement étudié au laboratoire, les résultats expérimentaux devraient donner des informations sur la valeur du déséquilibre et sur l'homogénéité du plasma.

La loi d'action de masse hors d'équilibre thermique permettant le calcul des concentrations pour plusieurs hypothèses internes a été développée. Cette loi est similaire à celle de Potapov [Pot-1] utilisée par de nombreux auteurs sous le nom d'équation de Saha modifiée. Les résultats obtenus par la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre et la résolution de cette loi d'action de masse sont identiques. A l'équilibre chimique une méthode est parfois employée : la méthode dite pseudo-cinétique [Ric-1]. Les résultats à l'équilibre thermique sont identiques car cette méthode revient finalement à résoudre la loi d'action de masse. Par contre les résultats sont totalement différents pour les calculs hors d'équilibre thermique, ces différences sont expliquées par le calcul des constantes d'équilibre chimique des réactions qui doivent être modifiées. Pour cela nous les calculons à partir de la loi d'action de masse établie dans un plasma hors d'équilibre thermique. Avec cette nouvelle constante nous avons pu calculer l'évolution des concentrations en fonction de la température pour un plasma d'azote hors d'équilibre thermique et pour différentes hypothèses de températures internes. Bien que les résultats varient suivant les coefficients de réaction employés cette technique de calcul peut aider, à partir des taux de production de chaque réaction, à mieux comprendre les phénomènes réactionnels dans les plasmas à l'équilibre ou hors d'équilibre thermique.

Le laboratoire entreprend actuellement une étude portant sur la détection et la valorisation des effluents gazeux polluants. Nous avons appliqué, dans un premier temps, nos calculs à la combustion du charbon et ainsi montré que les rapports de concentrations à haute température dépendaient du type de combustion. La mesure des rapports d'intensité qui sont fonctions des rapports de concentrations pourront, à l'aide d'un nouveau code de calcul, permettre de déterminer la composition en fonction de la température. A basse température (<1500 K) ce code devra prendre en compte des espèces plus complexes telles que les composés organiques volatils (C.O.V.) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (H.A.P.). L'étude théorique des poussières et des cendres pourra être réalisée par des calculs polyphasiques (liquide-solide -gaz-plasma). Certaines espèces chimiques, présentes dans la fumée, pourront être transformées et mieux étudiées dans une chambre à arc fonctionnant en régime de décharge. Le code de calcul, permet comme nous l'avons montré pour la valorisation du méthane, de mieux comprendre les phénomènes chimiques présents dans le plasma.

Enfin, on constate que les principales sources d'information sur les températures sont basées sur des mesures de spectroscopie. Cependant, nous pourrions dans un avenir proche, grâce à un bilan d'énergie, déterminer l'ordre de grandeur du déséquilibre entre la température de translation des électrons et celle des particules lourdes en fonction du champ électrique. Ce dernier étant mesuré par des sondes [Shk-1].

BIBLIOGRAPHIE

- [Aub-1] **AUBRETON J.**
« *Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans des plasmas à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique : applications aux plasmas de mélange Ar-H₂ et Ar-O₂* », thèse d'état, 1985, Limoges.
- [Aub-2] **AUBRETON J.**
Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Limoges
Communication personnelle.
- [Bac-1] **BACRI J., GOMES A.M.**
« *Bilan en électrons dans un milieu en non ETLC : écarts entre les températures des électrons et des particules lourdes* »,
J. Phys. D : Appl. Phys., Vol. 10, p 2165-2176, 1977.
- [Bar-1] **BARROW R.F.**
« *Données Spectroscopiques* », Tables internationales de constantes,
Edition du C.N.R.S., 1987, Paris.
- [Bay-1] **BAYARD S.**
« *Contribution au calcul des fonctions de partition des plasmas azote-silicium-aluminium et détermination des températures à partir du fond continu de l'azote* », thèse de 3^{ième} cycle, 1974, n°74.3, Limoges.
- [Ben-1] **BENOY D A., J A M VAN DER MULLEN, SCHRAM D C**
« *Radiative energy loss in a non-equilibrium argon plasma* », J. Phys. D : Appl. Phys., Vol. 26, p 1408-1413, 1993.
- [Bon-1] **BONNEFOI C.**
« *Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures : exemple le mélange Argon-hydrogène* », thèse d'état, 1983, Limoges.
- [Bou-1] **BOURDIN E.**
« *Contribution à l'étude théorique et expérimentale de la synthèse de nitrure par réaction d'un jet de plasma d'azote avec des poudres d'aluminium et de silicium* », thèse de 3^{ième} cycle, 1976, n°76.06, Limoges.
- [Bru-1] **BRUHAT G.**
« *Thermodynamique* », Appendice I, Masson et Cie, 1962.
- [Cap-1] **CAPITELLI M., FICOCELLI E., MOLINARI E.**
« *Equilibrium compositions and thermodynamic properties of mixed plasmas* », 1969, Bari.

- [Cay-1] CAYET S.**
« *Densité des espèces dans un jet à basse pression de plasma air-vapeur d'eau en proportions variables. Expérience et modélisation.* »,
thèse d'université, n° 2942, 1993, Paris-sud centre d'Orsay.
- [Cay-2] CAYET S., DUDECK M.**
« *Equilibre chimique dans des mélanges gazeux en déséquilibre thermique* »,
JPPI, sect 5, à paraître.
- [Cra-1] CRAM L.E., POLODIAN L., ROUMELIOTIS G.**
« *Departures from equilibrium in a free-burning argon arc* »,
J. Phys D: Appl. Phys., vol. 21, p 418-425, 1988.
- [Diu-1] DIU B., GUTHMANN C., LEDERER D., ROULET B.**
« *Elément de physique statistique* »,
Hermann éditeur des sciences et des arts, 1989.
- [Dug-1] ROBIN-DUGRENEAU J.**
« *Réalisation d'un dispositif expérimental de production d'un arc laminé, entre parois isolantes, associé à un spectromètre équipé d'un O.M.A.* »,
mémoire C.N.A.M., 1993, Clermont-Ferrand.
- [Edd-1] EDDY T.L.**
« *Electron temperature determination in LTE and non-LTE plasmas* »,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 33, n°3, p 197-211, 1985.
- [Dan-1] DANTON C.**
« *Modélisation de l'évolution des concentrations dans un jet raréfié de plasma d'azote en déséquilibre thermique* »,
thèse, Labo. d'Aérodynamique, 1988, Orsay.
- [Del-1] DELUZARCHE A., KIEFFER R., HINDERMAN J.P., JENNER G., KIENNEMANN A., LEVEVRE G., CHAUVEL A.**
« *Perspective de la synthèse Fisher-Tropsch* »,
l'actualité chimique, p 23-29, Décembre 1982.
- [EDF-1] CLUB EDF**
« *L'arc électrique et ses applications* »,
TOME 2, Edition du CNRS, 1985.
- [Eym-1] EYMARD M.**
Thèse de 3^{ème} de cycle, n°3101, 1984, Toulouse.

- [Fau-1] **FAUCHAIS P., LAPWORTH K., BARONNET J.M.**
« *First report on measurement of temperature and concentration of excited species in optically thin plasmas* »,
report of the group for standards and measurements in plasma chemistry, international union of pure and applied chemistry, 1979.
- [Gle-1] **GLEIZES A., KAFROUNI H., DANG DUC H MAURY C.**
« *The difference between the electron temperature and the gas temperature in a stationnary arc plasma at atmospheric pressure* »,
J. Phys D: Appl. Phys., vol. 15, p 1031-1045, 1982.
- [Gom-1] **GOMES A.M.**
« *Etude des écarts à l'équilibre thermodynamique local complet dans un arc d'argon à la pression atmosphérique* », thèse d'état, n°847, 1978, Toulouse.
- [Her-1] **HERZBERG G.**
« *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of Diatomic Molecules* »,
D. Van Nostrand Company, Inc, 1950.
- [Hir-1] **HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BYRON BIRD R.**
« *Molecular theory of gases and liquids* »,
John Wiley and Sons, p 114, Ney York, 1964.
- [Jan-1] **M.W. CHASE, JR., C.A. DAVIES, J.R. DOWNEY, JR., D.J. FRURIP, R.A. MCDONALD, A.N. SYVERUD**
« *JANAF THERMOCHEMICAL TABLES THIRD EDITION* »,
J. Phys. and Chem. Ref. Data, Vol. 14, 1985.
- [Jor-1] **JORGENSEN P., CHAPPELLE J., CZERNICHOWSKI A.**
« *Oxyder le méthane dans un arc pour mieux l'utiliser* »
Recherche et Développement, RGE, n°2, p63-64, Fev. 1988.
- [Kar-1] **KRABOUNIS D., DRAKAKIS E., ZACHAROPOULOS B.**
« *Electron and population temperatures in a non-LTE optically thick plasma* »,
J. Phys D: Appl. Phys., vol. 25, p 188-194, 1988
- [Kas-1] **KASAKOV A.I., GOLD'DFARB V.M.**
« *Effect of molecular gas impurities on steady-state and decaying argon-arc plasmas* »,
Teplofizika Vysokikh Temperatur, Vol. 17, n°5, p 928-935, 1979.
- [Koa-1] **KOALAGA Z.**
« *Contribution à l'étude expérimentale et théorique des plasmas d'arcs électriques laminés* », thèse d'université, n° 343, 1991, Clermont-Ferrand.

- [Kov-1] **KOVITIA P.**
« *Thermodynamic and transport properties of ablated vapors of PTFE, ALUMINA, PERPEX, and PVC in the temperature range 5000-30 000 K* »,
IEEE, Vol PS 12, N° 1, p 38-42, 1987.
- [Kov-2] **KOVITIA P.**
« *Ablation stabilized arcs in nylon and boric acid tubes* »,
IEEE, Vol PS 15, N° 3, p 294-301, 1987.
- [Lag-1] **LAGRECA M.**
« *Etude expérimentale et modélisation de la colonne positive d'un arc d'azote ($p=1\text{atm}$)* »,
thèse de 3^{ème} cycle, N° 2554, 1981, Toulouse.
- [Las-1] **LASGORCEIX P., DANTON C., DUDECK M.**
« *Tables des vitesses spécifiques de réactions chimiques dans un plasma d'azote* »,
Rapport interne R 86-6, Labo. d'Aérothermique, Orsay.
- [Les-1] **LESUEUR H., CZERNICHOWSKI A., CHAPELLE J.**
« *Electrically assisted partial oxidation of methane* »,
Int. J. Hydrogen Energy, Vol.19, n° 2, p 139-144, 1994.
- [Les-2] **LESUEUR H., CZERNICHOWSKI A., CHAPELLE J.**
« *Production du gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) à partir de l'oxydation de CH_4 par CO_2 dans un electro-réacteur à décharges glissantes* »,
Colloque de physique, SFP, colloque C5, supplément au n° 18, tome 51, septembre 1990.
- [Lev-1] **LEVY C., NARJOT R.**
« *Production de chaleur à partir du charbon* »,
Technique de l'ingénieur, B 2130, p1-22.
- [Mao-1] **MAOULOUB E., COITOUT H., PARIZET M.J.**
« *Etude spectroscopique de plasmas argon- CO_2* »,
4^{ème} congrès de la section plasma, SFP, 1994.
- [Med-1] **MEDANI A.**
« *Modélisation d'un plasma d'azote hors d'ETLC* »,
Thèse de 3^{ème} cycle, n° 2463, 1981, Toulouse.
- [Mel-1] **MELOUKI B.**
« *Diagnostic d'un arc électrique par une méthode optoélectronique* »,
Thèse d'université, n° 715, Juillet 1995, Clermont-Ferrand.

[Pot-1]POTAPOV A.V.

« *Chemical equilibrium of multitemperature systems* »,
High Temp, Vol. 4, p 48-51, 1966.

[Pek-1] PEKERIS C.L.

« *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules* »,
Phys. Rev., Vol 45,p 98-103, 1934.

[Pek-2] PECKER-WIMEL C.

« *Introduction à la Spectroscopie des Plasmas* »,
Cordon & Breach, distribué par DUNOD, 1966.

[Rey-1] REYNAUD O., PICARD J.P., PARISSET M.J.

« *Rotational temperatures determined from C₂ molecular band spectra in a thermal Argon plasma interacting with insulating materials* »,
Spectroscopy letter, Vol 28, Issue 7, p1007-1014, 1995.

[Ric-1]RICHLEY E., TUMA D.T.

« *On the determination of particle concentrations in multitemperature plasmas* »,
J. Appl. Phys., vol. 53(12), p 8537-8542, 1982.

[Shk-1] PROFESSEUR SHKOL'NIK S.

« *Institut polytechnique* », ST Petersburg.
Communication personnelle.

[Tor-1] TORCK B.

« *Situation actuelle et perspectives des composés oxygénés dans les carburants* »,
l'actualité chimique, p.174-180, Juillet-août 1990.

[Whi-1] WHITE W.B., JOHNSON S.M., DANTZIG G.B.

« *Chemical equilibrium in complex mixtures* »,
J. Chem. Phys, Vol. 28, N° 5, p 751-755, 1958.

**ETUDE DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES PLASMAS
THERMIQUES A L'EQUILIBRE ET HORS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

Cette étude est consacrée à la détermination théorique de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique.

Dans le cas des plasmas à l'équilibre thermodynamique, la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre est employée. Pour cela, une banque de données thermodynamiques, nécessitant le calcul des fonctions de partition de chaque espèce prise en compte, est constituée. Le formalisme numérique utilisant la méthode de minimisation « steepest descent » de White et al, est rappelé.

Dans le cas des plasmas hors d'équilibre thermique, l'enthalpie libre totale est établie en associant une température à chaque degré de liberté. Les fonctions de partition des espèces diatomiques doivent alors être modifiées. La méthode numérique « steepest descent » de White et al est alors adaptée. Cette méthode de calcul permet plusieurs hypothèses sur les températures internes : rotation, vibration et excitation électronique.

Les méthodes de calculs basées sur la minimisation de l'enthalpie libre, sur les lois d'action de masse, sur une approche cinétique dans le cas des plasmas hors d'équilibre thermique sont comparées. Les deux premières méthodes donnent des résultats identiques mais différent de la troisième. Le calcul des constantes d'équilibre chimique est alors modifié ce qui permet de déterminer la composition des plasmas hors d'équilibre thermique et chimique.

Les calculs sont appliqués à de nombreux plasmas ayant un rapport direct avec les applications industrielles, ou générés à partir de mélanges de gaz étudiés expérimentalement au laboratoire :

- disjoncteurs : plasmas de vapeurs d'isolants (PE, POM, PETP, PMMA, PA6-6)
- détection des composés polluants émis lors de la combustion du charbon (HAP)
- mélange Ar-CO₂, O₂, N₂, H₂.

De nombreux développements peuvent être envisagés, par exemple :

- système polyphasique (solide, liquide)
 - calcul du déséquilibre thermique en fonction du champ électrique
-

Mots clés : Concentrations, Minimisation de l'enthalpie libre, Déséquilibre thermique, Plasmas hors équilibre thermodynamique, Fonctions de partition, Propriétés thermodynamiques, Théorie cinétique, Hors équilibre chimique

Keywords : Concentrations, Gibbs free energy minimisation, Thermal disequilibrium, Plasmas out of thermodynamic equilibrium, Partition functions, Thermodynamic properties, Kinetic theory, Out of chemical equilibrium.